

Die Aussagekraft von Leitfähigkeitsmessungen beim Studium der Adsorption an Metallen

Habilitationsschrift
zur Erlangung der Venia legendi
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt
von
Dr. Peter Wißmann

Die Aussagekraft von Leitfähigkeitsmessungen beim Studium der Adsorption an Metallen

Habilitationsschrift

zur Erlangung der Venia legendi
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg



vorgelegt

von

Dr. Peter Wißmann

Die Ausdehnung von
Leitfähigkeitsmessungen beim Studium
der Adsorption an Metallen

Habilitationschrift
zur Erlangung des Venia legendi
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Theodor-Strömmer-Universität
Erlangen-Nürnberg



Dekan: Prof. Dr. Jacobs

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Wedler
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Ertl

Tag des Probevortrags: 26. 1. 1972

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich
herzlich für viele wertvolle Dis-
kussionen und das rege Interesse,
das er diesen Untersuchungen stets
entgegenbrachte.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Literaturverzeichnis	2
Abkürzungen	9
1. Einleitung	11
2. Leitfähigkeit und Struktur reiner Nickelfilme	15
2.1 Experimentelles	15
2.2 Die Weglängentheorie	17
2.3 Filmstruktur und Oberflächenbeschaffenheit	22
2.4 Einfluß der Kristallitgrenzenstreuung	30
3. Die Änderung der Leitfähigkeit unterschiedlich orientierter Nickelfilme bei der Belegung mit Kohlenmonoxid	40
3.1 Der Maximalwert der Widerstandserhöhung	40
3.2 Die Anfangssteigung der Kurven $\Delta\rho = \rho(n)$	46
3.2.1 Theorie	46
3.2.2 Der Einfluß der Temperungstemperatur	52
3.2.3 Der Einfluß der Meßtemperatur	55
3.3 Der Gesamtverlauf der Kurven $\Delta\rho = \rho(n)$	56
4. Vergleich mit Literaturdaten	59
5. Zusammenfassung	82

Literaturverzeichnis

1. G. Ertl
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 75 (1971) 967
2. G. Wedler
Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970
3. Z. Bastl
Surf. Science 22 (1970) 465
4. G. Bliznakov und D. Lazarov
Z. Phys. Chem. (Leipzig) 223 (1963) 33
5. J.W. Geus, L.T. Koks und P. Zwietering
J. Catalysis 2 (1963) 274
6. J.W. Geus
in J.R. Anderson (Hrsg.): Chemisorption and Reactions on
Metallic Films, Vol. 1, New York 1971, S. 327 ff.
7. I.G. Murgulescu und N.I. Ionescu
Rev. Roumaine Chim. 13 (1968) 1533
8. V. Ponec, Z. Knor und S. Cerny
J. Catalysis 4 (1965) 485
9. W.M.H. Sachtler und G.I.H. Dorgelo
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 25 (1960) 69
10. R. Suhrmann
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 60 (1956) 804
11. G. Wedler und M. Fouad
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 40 (1964) 1
12. G. Wedler und F.J. Bröcker
Surf. Science 26 (1971) 454
13. G. Wedler und G. Santelmann
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 75 (1971) 1026
14. R. Suhrmann und G. Wedler
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 10 (1957) 184
15. R. Suhrmann, H.J. Busse und G. Wedler
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 47 (1965) 1
16. K. Fuchs
Proc. Camb. Phil. Soc. 34 (1938) 100
17. E.H. Sondheimer
Adv. Physics 1 (1952) 1

18. H. Mayer
Physik dünner Schichten, Band II, Stuttgart 1955,
S. 178 ff.
19. G. Wedler, F.J. Bröcker, H.G. Kock und Ch. Wölfling
in: Grundprobleme der Physik dünner Schichten,
Proc. Intern. Symposium Clausthal-Göttingen 1965, S. 566
20. H.E. Bennett und J.M. Bennett
in F. Abeles (Hrsg.): Optical properties and electronic
structure of metals and alloys, Amsterdam 1966, S. 175
21. K.L. Chopra und L.C. Bobb
in M.H. Francombe und H. Sato (Hrsg.): Single-Crystal Films,
Oxford 1964, S. 373
22. G. Wedler und M. Fouad
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 40 (1964) 12
23. R. Suhrmann und K. Schulz
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 1 (1954) 69
24. R. Suhrmann und G. Wedler
Diskussionsbemerkung in: Ber. Bunsenges. phys. Chem.
63 (1959) 757
25. W.M.H. Sachtler
Diskussionsbemerkung in: Ber. Bunsenges. phys. Chem.
63 (1959) 757
26. R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 29 (1961) 305
27. G. Wedler und P. Wißmann
Thin Solid Films 2 (1968) 391
28. G. Wedler und P. Wißmann
Z. Naturforsch. 23a (1968) 1537
29. G. Wedler und P. Wißmann
Z. Naturforsch. 23a (1968) 1544
30. G. Wedler, P. Wißmann und Mitarbeiter
Verhandl. DPG (VI) 5 (1970) 185
31. P. Wißmann
Thin Solid Films 5 (1970) 329
32. P. Wißmann und G. Wedler
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 74 (1970) 934

33. P. Wißmann
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 71 (1970) 394
34. P. Wißmann
Thin Solid Films 6 (1970) R 67
35. G. Wedler, Ch. Wölfling und P. Wißmann
Surf. Science 24 (1971) 302
36. P. Wißmann
Verhandl. DPG (VI) 6 (1971) 588
37. H. Reichenberger, G. Wedler, H. Wenzel, P. Wißmann und
Ch. Wölfling
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 75 (1971) 1033
38. G. Wedler und P. Wißmann
Surf. Science 26 (1971) 389
39. G. Wedler, H. Reichenberger und H. Wenzel
Z. Naturforsch. 26a (1971) 1444
40. R. Nossek
Diskussionsbemerkung in: Grundprobleme der Physik
dünner Schichten, Proc. Intern. Symposium Clausthal-
Göttingen 1965, S. 559
41. K.L. Chopra
Thin Film Phenomena, New York 1969, S. 328 ff.
42. G. Wedler, F.J. Bröcker, H.G. Kock und Ch. Wölfling
Grundprobleme der Physik dünner Schichten
Proc. Intern. Symposium Clausthal-Göttingen 1965, S. 566
43. J.S. Hirschhorn
J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1821
44. J.M. Ziman
Electrons and Phonons, Oxford 1960, S. 334 ff.
45. H.G. Kock
Dissertation TU Hannover 1967
46. E. Kramp
Dissertation TU Hannover 1966
47. C.A. Neugebauer und M.B. Webb
J. Appl. Phys. 33 (1962) 74
48. C. Reale
Electron. Components 9 (1968) 288

49. I.G. Swanson, D.S. Campbell und J.C. Anderson
Thin Solid Films 1 (1968) 325
50. I. Dietrich, S. Methfessel und R. Nossek
Diskussionsbemerkungen in: Grundprobleme der Physik
dünner Schichten, Proc. Intern. Symposium Clausthal-
Göttingen 1965, S. 559
51. G. v. Minnigerode
Diskussionsbemerkung in: Grundprobleme der Physik
dünner Schichten, Proc. Intern. Symposium Clausthal-
Göttingen 1965, S. 559
52. R. Suhrmann, R. Gerdes und G. Wedler
Z. Naturforsch. 18a (1963) 1208
53. R. Suhrmann, R. Gerdes und G. Wedler
Z. Naturforsch. 18a (1963) 1212
54. P. Wißmann und Y. Summa
in Vorbereitung
55. R. Gerdes
Dissertation TU Hannover 1963
56. K. Müller und H. Viefhaus
Z. Naturforsch. 21a (1966) 1728
57. P. Wißmann und T. Bauer
in Vorbereitung
58. A. Kashetov und N.A. Gorbatyi
Fiz. Tverd. Tela 10 (1968) 2135
59. H. Hoffmann
Diskussionsbemerkung in: Grundprobleme der Physik
dünner Schichten, Proc. Intern. Symposium Clausthal-
Göttingen 1965, S. 559
60. J. Chauvineau und P. Croce
Compt. Rend. B 266 (1968) 1622
61. A.F. Mayadas, R. Feder und R. Rosenberg
J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 690
62. W. Wiebauer
Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1971
63. Ch. Wölfling
Dissertation TU Hannover 1967
64. P. Lindner
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1970

65. A.F. Mayadas und M. Shatzkes
Phys. Rev. B 1 (1970) 1382
66. Landolt-Börnstein
Zahlenwerte und Funktionen, Bd. IV, Teil 2b, Berlin 1964,
S. 327
67. H. Ehrenreich, H.R. Philipp und D.J. Olechna
Phys. Rev. 131 (1963) 2469
68. D.C. Tsui
Phys. Rev. 164 (1967) 669
69. A.V. Gold
J. Appl. Phys. 39 (1968) 768
70. A. Fert und A. Campbell
Phys. Rev. Letters 21 (1968) 1190
71. R. Englman und E.H. Sondheimer
Proc. Phil. Soc. 69 (1956) 449
72. J.E. Parrot
Proc. Phys. Soc. 85 (1965) 1143
73. R.F. Greene und R.W. O'Donnell
Phys. Rev. 147 (1965) 599
74. F. Forstmann und J.B. Pendry
Z. Phys. 235 (1970) 75
75. R. Grigorovici und G. Ciobanu
in: Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Proc.
Intern. Symposium Clausthal-Göttingen 1965, S. 596
76. H. Berger, W. Kahle und G. Jäniche
Proc. II Colloquium Thin Films, Budapest 1967, S. 408
77. A. Seeger
in: S. Flügge (Hrsg.), Handbuch der Physik, Band VII/1,
Berlin 1955, S. 657
78. H. Bross
in: A. Seeger (Hrsg.), Moderne Probleme der Metallphysik,
Band 1, Berlin 1965, S. 400
79. J.W. Geus
in: J.R. Anderson (Hrsg.), Chemisorption and Reactions on
Metallic Films, Band 1, New York 1971, S. 368
80. P.W. Palmberg und T.N. Rhodin
Phys. Rev. 161 (1967) 586

81. H. Gentsch
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 24 (1960) 55
82. G. Wedler, G. Fisch und H. Papp
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 74 (1970) 186
83. A.N. Gerritsen
in: S. Flügge (Hrsg.): Handbuch der Physik, Band 19,
Berlin 1956, S. 206 ff.
84. H. Mayer
Physik dünner Schichten, Band II, Stuttgart 1955, S. 206
85. H. Reichenberger
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1970
86. J.W. May und L.H. Germer
in: G.A. Somorjai (Hrsg.): The structure and Chemistry
of Solid Surfaces, New York 1969, S. 511
87. T.J. Coutts
Thin Solid Films 7 (1971) 77
88. P. Jongeburger
Appl. Sci. Res. [The Hague] B 3 (1953) 237
89. A.N. Gerritsen
in: S. Flügge (Hrsg.): Handbuch der Physik, Band 19,
Berlin 1956, S. 212
90. J.M. Ziman
Electrons and Phonons, Oxford 1960, S. 247
91. U. Richter
Dissertation TU Hannover 1963
92. H. Wenzel
Dissertation TU Hannover 1968
93. Y. Mizushima
J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 1614
94. G. Wedler, H. Reichenberger und H. Wenzel
Z. Naturforsch. 26a (1971) 1452
95. Y. Mizushima
Dissertation TU Hannover, 1960
96. H. Ober
Dissertation TU Hannover, 1959
97. G. Schroll
persönliche Mitteilung

98. J. Bagg und F.C. Tompkins
Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 1071
99. H. Strothenk
Diplomarbeit TU Hannover 1961
100. D.A. Dowden
in: Coloquio sobre Quimica Fisica de Procesos en
Superficies Solidas, Madrid 1965, S. 177
101. B.T. Grimley
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 75 (1971) 1003
102. G.C. Bond
Catalysis by Metals, London 1962, S. 65 ff.
103. S. Raimes
The Wave Mechanics of Electrons in Metals, Amsterdam
1967, S. 246
104. A. Hermann
Dissertation TU Hannover 1960
105. G.C. Bond
Catalysis by Metals, London 1962, S. 84
106. F.J. Bröcker und G. Wedler
Disc. Faraday Soc. 41 (1966) 87
107. G. Wedler und H. Strothenk
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 48 (1966) 86

Abkürzungen

A	effektiver Streuquerschnitt für die Leitungselektronen
B	Konstante
c	Konzentration der durch die Adsorption hervorgerufenen Streuzentren
D	mittlere Kristallitgröße
d	analytisch bestimmte Schichtdicke
F	Geometriefaktor der Meßzelle
F_z	Geometriefaktor, berechnet für zylindersymmetrische Meßzellen
$f(d), g(d)$	Sondheimerfunktion und ihre logarithmische Ableitung
Φ	Elektronenaustrittspotential
f_R	Rauhigkeitsfaktor
γ	Neigungswinkel der {111}-Netzebenen gegenüber der Filmoberfläche
K, K_1, K_2, K_3	Konstanten
l_o	mittlere freie Weglänge der Elektronen
mv	Elektronenimpuls an der Fermifläche
MT	Meßtemperatur
N	Elektronendichte
1_N	Zahl der Metallatome pro cm^3
n	Belegung, gemessen in Molekeln/ cm^2 geometrischer Oberfläche
p	Anteil der spiegelnd an der Oberfläche reflektierten Elektronen
R	Anteil der spiegelnd an den Kristallitgrenzen reflektierten Elektronen
ΔR	Widerstandsänderung
ρ	spezifischer Widerstand der Filme
ρ_o	spezifischer Widerstand der Filme mit gleicher Störschichtdichte wie das kompakte Material
ρ_G	Gesamtwiderstand
ρ_K	von der Kristallitgrenzenstreuung herrührender Widerstandsanteil
ρ_P	von der Oberflächenstreuung herrührender Widerstandsanteil

TT	Temperungstemperatur
ΔU	differentielle Adsorptionswärme
WTK	Widerstandstemperaturkoeffizient
x	Atomprozent zulegierter Fremdmolekeln
Z	Zahl der freien Elektronen

1. Einleitung

=====

Bei vielen durch Festkörper katalytisch gesteuerten Reaktionen stellt die Adsorption von Gasen an Metalloberflächen einen wichtigen Primärschritt dar. Die systematische Untersuchung der Adsorptionsprozesse bereitet jedoch Schwierigkeiten, da die Oberflächen im allgemeinen Verunreinigungen enthalten, deren chemische Zusammensetzung nicht genau bekannt ist. Zur Aufklärung der bei der Adsorption wirksamen physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten beschränkt man sich deshalb zweckmäßigerweise zunächst auf das Studium solcher Systeme, bei denen das Adsorbens als weitgehend "rein" angesehen werden kann. Die Herstellung derartiger Adsorbentien kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen, wobei im wesentlichen zwei Möglichkeiten zu unterscheiden sind:

1. Das zu untersuchende Material wird im Ultrahochvakuum unter dauerndem Abpumpen der freiwerdenden Gase gereinigt. Die Reinigung kann dabei entweder durch Erhitzen der Probe, Teilchenbeschuß (Elektronen- und Ionenbombardement) und Feldverdampfen erfolgen oder aber die sauberen Oberflächen werden durch Spalten des Ausgangsmaterials hergestellt.

2. Durch Erhitzen eines spektralreinen Drahtes des zu untersuchenden Materials werden im Ultrahochvakuum dünne Schichten auf geeignete Träger aufgedampft.

Der gravierendste Nachteil der erstgenannten Methode ist darin zu sehen, daß die verfügbaren Oberflächen verhältnismäßig klein sind. Deshalb wird die Adsorption an den Gefäßwänden merklich, und in vielen Fällen sind nur noch relative Angaben über die auf der untersuchten Probe adsorbierte Gasmenge möglich¹. Aus diesem Grunde fand bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen ausschließlich die Aufdampf-
methode Anwendung. Da Metallfilme in einer Ganzglasapparatur auf Glasunterlagen aufgedampft wurden, ließen sich auch Belegungen unterhalb der Monoschicht sehr genau bestimmen. Allerdings zeigen die so hergestellten Filme in ihren strukturellen und elektronischen Eigenschaften gewisse Abweichungen gegenüber

dem entsprechenden kompakten Material. Insbesondere sind sie polykristallin und weisen eine je nach Vorbehandlung mehr oder weniger ausgeprägte Heterogenität der Oberfläche auf.

Das Studium des Adsorptionskomplexes kann mit Hilfe verschiedener Methoden wie der Bestimmung von Adsorptionswärmen, Desorptionsspektren, Isotopenaustausch, Infrarotspektren, Elektronen- und Kernspinresonanz oder Oberflächenpotential erfolgen. Zur Untersuchung kann weiterhin die Beugung langsamer Elektronen oder die Messung der elektrischen Eigenschaften des Adsorbens wie Widerstand, Widerstandstemperaturkoeffizient, Thermokraft und Halleffekt dienen². Von den genannten Methoden erfreute sich insbesondere die mit verhältnismäßig geringem apparativen Aufwand durchführbare Widerstandsmessung in den letzten zwanzig Jahren großer Beliebtheit. Von verschiedenen Arbeitsgruppen (zum Beispiel um Bastl³, Bliznakov und Lazarov⁴, Geus und Zwietering^{5,6}, Murgulescu⁷, Ponc und Knor⁸, Sachtler⁹, Suhrmann¹⁰ und Wedler^{11,2}) wurde an zahlreichen Systemen umfangreiches Versuchsmaterial gewonnen. Zur Ermittlung der monomolekularen Belegung¹², zur Feststellung unterschiedlich adsorbierter Spezies¹², zum Studium der Beweglichkeit¹³, zur Untersuchung der Adsorptionskinetik¹⁴ und zum Nachweis von Reaktionen in der Adsorptionsphase¹⁵ reichte eine qualitative Auswertung der Widerstandsmessungen. Die quantitative Diskussion der experimentellen Ergebnisse blieb dagegen unbefriedigend, da trotz aller Bemühungen eine einheitliche Deutung der beobachteten Widerstandseffekte nicht gelang.

Schwierigkeiten bereitete schon die Deutung des Widerstandsverhaltens der reinen, unbelegten Filme. Sie weisen spezifische Widerstände auf, die deutlich höher liegen als die des kompakten Materials. Der Effekt ist um so ausgeprägter, je dünner die Filme sind. Zur Deutung dieses Befundes wurde in der Literatur bisher nahezu ausschließlich die Weglängentheorie von Fuchs und Sondheimer¹⁶⁻¹⁸ herangezogen. Nach dieser Theorie erleiden die Leitungselektronen an den äußeren Filmoberflächen eine zumindest teilweise diffuse Streuung und rufen so einen besonders bei dünnen Schichten wirksamen Zusatzwiderstand hervor. Eine quantitative

Analyse zeigt jedoch deutliche Abweichungen zwischen der nach der Weglängentheorie berechneten und der gemessenen Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes¹⁹. Darüber hinaus führen optische Reflexionsuntersuchungen²⁰ und Widerstandsmessungen an Einkristallfilmen²¹ zu dem Ergebnis, daß die Leitungselektronen in vielen Fällen rein spiegelnd an den Filmoberflächen reflektiert werden, was in klarem Widerspruch zu den Annahmen der Weglängentheorie steht.

Bei der Belegung der reinen Filme mit Gas beobachtet man im allgemeinen einen Widerstandsanstieg, der mit abnehmender Schichtdicke größer wird. Diesen Widerstandsanstieg schrieb man früher unmittelbar einer Verminderung der Zahl der Leitungselektronen in den Filmen zu. Nach diesen Vorstellungen, die zuerst von Suhrmann und Mitarbeitern^{10,22} entwickelt wurden, sollte die Bindung zwischen Adsorpt und Adsorbens überwiegend polar sein, das heißt, es sollte ein direkter Übergang von Leitungselektronen zur adsorbierbaren Molekel stattfinden. Nach diesem Modell hätte man aber durchaus auch Elektronenverschiebungen erwarten sollen, die sich in einer Erniedrigung des Widerstandes äußern. Sehr frühe, unter verhältnismäßig schlechten Vakuumbedingungen durchgeführte Arbeiten^{23,24} schienen dies in der Tat zu bestätigen. In neueren Arbeiten konnte jedoch gezeigt werden, daß bei niedrigen Belegungen immer Widerstandserhöhungen auftreten²⁵. Auch zeigte die experimentell ermittelte Schichtdickenabhängigkeit der Widerstandserhöhung starke Abweichungen von der modellmäßig berechneten²².

Sachtler und Mitarbeiter⁹ schlugen deshalb vor, die Widerstandserhöhung als Demetallisierungseffekt zu deuten. Die Oberflächenatome des Adsorbens sollten zusammen mit dem Adsorptiv einen Oberflächenkomplex bilden und so ihren metallischen Zustand in einem gewissen Grade verlieren. Auf diese Weise würde die effektive Schichtdicke um etwa eine Atomlage verringert und der Filmwiderstand entsprechend erhöht werden. Mit Hilfe dieser Vorstellungen lassen sich Widerstandserhöhungen von einigen Prozent erklären, nicht dagegen die zum Beispiel bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an etwa 100 Å dicken Kupferfilmen beobachteten, um Größenordnungen stärkeren Effekte²⁶. Auch bleibt unverständlich,

weshalb das auf dem Kupfer verhältnismäßig schwach gebundene Kohlenmonoxid eine um ein Mehrfaches größere relative Widerstandserhöhung hervorruft als das auf dem Nickel stärker gebundene CO.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die bisher in der Literatur diskutierten Modellvorstellungen weder zur Beschreibung des Widerstandsverhaltens der reinen noch der mit Gas belegten Filme ausreichen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es deshalb, unter Berücksichtigung der vom Verfasser in den letzten Jahren publizierten Arbeiten²⁷⁻³⁸ neue Wege für eine Diskussion der Widerstandseffekte aufzuzeigen. Es wird über Widerstandsmessungen an reinen und mit CO belegten Nickelfilmen berichtet und an Hand der gewonnenen Ergebnisse zunächst die Temperungs- und Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes der reinen Filme diskutiert. Dabei wird gezeigt, daß sich die gemessenen Effekte auch unter der Annahme einer rein spiegelnden Elektronenreflexion an den Filmoberflächen deuten lassen, wenn gleichzeitig die Streuung der Elektronen an den inneren Kristallitgrenzen mit berücksichtigt wird. Die durch die Adsorption von Kohlenmonoxid hervorgerufene Widerstandserhöhung der Nickelfilme läßt sich dann zwanglos darauf zurückführen, daß an der Oberfläche durch die adsorbierte Spezies neue Streuzentren für die Leitungselektronen geschaffen werden, ähnlich denen, die durch dem Metall zulegierte Fremdatome im Inneren des Metalls entstehen. Es wird geprüft, ob mit Hilfe dieses Ansatzes der Einfluß der Temperungstemperatur, der Meßtemperatur, der Belegung und der Schichtdicke auf die Widerstandserhöhung für das System Ni/CO zufriedenstellend erklärt werden kann. Weiterhin wird versucht, die Diskussion auf andere, ausführlich in der Literatur beschriebene Adsorptionssysteme auszudehnen. Insbesondere interessiert dabei, ob aus Größe und Verlauf des Widerstandsanstiegs auf Stärke und Art der Adsorptionsbindung rückgeschlossen werden kann.

2. Leitfähigkeit und Struktur reiner Nickelfilme

2.1 Experimentelles

Zur Widerstandsmessung diente die in Abb. 1 schematisch dargestellte Kugelzelle aus Duranglas. Der auf Grund der Herstellung feuerpolierte Glaskolben bietet im Gegensatz zu den von anderen Autoren verwendeten optisch plan geschliffenen Trägern³⁹ den Vorteil einer sehr geringen Rauigkeit der Unterlage. Auch die Belegung läßt sich sehr genau bestimmen. Nachteilig wirkt sich aus, daß der Geometriefaktor der Kugelzelle nicht mit ausreichender Genauigkeit berechnet werden kann und deshalb gesondert mit Hilfe von Eichmessungen bestimmt werden muß.

In der Mitte der Zelle befindet sich die Wendel W aus spektralreinem Nickeldraht, von der aus der Film auf die Innenwand des Kolbens aufgedampft wird. Für die Widerstandsmessung sind an zwei einander gegenüberliegenden Punkten des Kolbens ringförmige Platinkontaktfolien K angebracht, die über Zuleitungsdrähte Z mit einer Wheatstoneschen Brücke verbunden werden. Außerdem enthält die Zelle eine Glühkathode G, die zur Ermittlung des Oberflächenpotentials nach der Methode der raumladungsbegrenzten Diode dient.

Über den Stutzen A wurde die Zelle an eine Ultrahochvakuum-Apparatur angeschmolzen, die in Ganzglasbauweise ausgeführt war. Die Zugabe des Kohlenmonoxids erfolgte mit Hilfe von Zertrümmerungsventilen aus Ampullen, die zuvor an einem gesonderten Pumpstand mit einer bekannten CO-Menge gefüllt worden waren. Die Gasbrause B diente zur gleichmäßigen Verteilung des Kohlenmonoxids auf dem Film, wobei zur Vermeidung von Gasverlusten während der Adsorption die beiden Kühlfallen und das Ionisationsmanometer durch ein Kugelschliffventil von der Meßzelle getrennt waren.

Die Nickelfilme wurden stets bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs unter einem Restgasdruck kleiner als $4 \cdot 10^{-10}$ Torr mit Geschwindigkeiten von etwa 10 Å/min aufgedampft. Nach einer einstündigen Temperung der Filme bei der Temperungstemperatur TT erfolgte die Widerstandsmessung dann bei der Meßtemperatur MT.

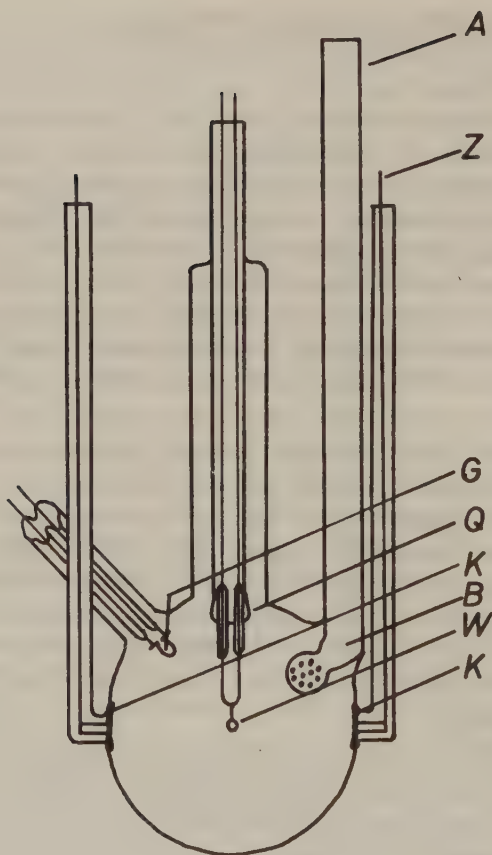


Abb. 1: Meßzelle zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes und des Elektronenaustrittspotentials aufgedampfter Metallfilme

- A Ansatzstutzen zum Anschluß an die Vakuumapparatur
- B Gasbrause
- G Glühkathode
- K ringförmige Kontaktfolien zur Widerstandsmessung
- Q Quetschfuß
- W Wendel des zu verdampfenden Metalldrahtes
- Z Zuführungen zum Anschluß an eine Wheatstonesche Brücke

Nach Beendigung der Messung und Herauslösen der Filme wurde die Schichtdicke nach einem kolorimetrischen Verfahren bestimmt.

2.2 Die Weglängentheorie

Die Berechnung des Widerstandsverhaltens reiner Metallfilme erfolgte in der Literatur bisher in überwiegendem Maße mit Hilfe der Weglängentheorie von Fuchs und Sondheimer^{16,17}. Nach dieser Theorie werden bei dünnen Schichten die Leitungselektronen im wesentlichen an den Filmoberflächen gestreut, wodurch sich der spezifische Widerstand gegenüber dem des kompakten Materials erhöht. Als Voraussetzung für die Gültigkeit der Theorie sind zu nennen:

- (a) eine planparallele Begrenzung der Schicht
- (b) eine zumindest teilweise diffuse Streuung der Leitungselektronen an den Filmoberflächen
- (c) die Anwendbarkeit eines Einbandmodells für die Leitungselektronen
- (d) die Schichtdickenunabhängigkeit der Fehlordnung in den Filmen
- (e) implizit die Gültigkeit der Matthiessenschen Regel⁴⁰

Unter diesen Voraussetzungen berechnet sich der spezifische Widerstand ρ zu^{18,41}

$$\frac{\rho_0}{\rho} = 1 - \frac{3}{2}x(1-p) \int_x^{\infty} \left(\frac{1}{s^3} - \frac{x^2}{s^5} \right) \frac{1-e^{-s}}{1-pe^{-s}} ds \quad (1)$$

mit

$$x = \frac{d}{l_0}$$

Dabei bedeuten ρ_0 den spezifischen Widerstand des kompakten Materials mit gleicher Störstellendichte wie der Film und l_0 die zugehörige mittlere freie Weglänge der Elektronen. Die Größe d kennzeichnet die analytisch bestimmte Schichtdicke und p den Anteil der Leitungselektronen, der spiegelnd an den Filmoberflächen reflektiert, das heißt elastisch ohne Energie- und Impulsverlust in Feldrichtung gestreut wird.

In dem hier interessierenden Schichtdickenbereich zwischen 50 und 1000 Å läßt sich der durch Gl. (1) gegebene Zusammenhang

mit guter Genauigkeit annähern durch¹¹

$$\rho = \rho_0 \left[1 + \frac{3}{8} \frac{l_0}{d} (1-p) \right] \quad (2)$$

bzw.

$$\rho d = \rho_0 d + \frac{3}{8} \rho_0 l_0 (1-p) \quad (3)$$

In der Auftragung $\rho \cdot d$ gegen die Schichtdicke d sollte sich also ein linearer Zusammenhang ergeben. Zur Prüfung der Gl. (3) sind in Abb. 2 Meßpunkte eingetragen, die für bei Raumtemperatur getemperte Nickelfilme erhalten wurden. (Der zur Berechnung der absoluten spezifischen Widerstände erforderliche Geometriefaktor der Meßzelle wurde nach dem im Abschnitt 3.1 ausführlich beschriebenen Eichverfahren ermittelt.) Man erkennt aus Abb. 2, daß sich für hinreichend dicke Filme ($d \geq 150 \text{ Å}$) die Meßwerte gut der eingetragenen Geraden anpassen. Aus Achsenabschnitt und Steigungsmaß berechnen sich die charakteristischen Konstanten der Gl. (3) zu

$$(1-p)l_0 = 220 \text{ Å} \quad \rho_0 = 20 \text{ µΩcm} \quad (4)$$

Für $p = 0$ folgt hieraus der in Tab. 1 Spalte 1 eingetragene l_0 -Wert von 220 Å . Vergleicht man diesen Zahlenwert mit früheren, von anderen Autoren^{42,43} an ähnlich vorbehandelten Nickelfilmen bestimmten, so findet man gute Übereinstimmung (Tab. 1 Spalte 2-4). Dagegen zeigt sich eine stärkere Abweichung gegenüber dem für eine Elektronendichte von $0,6$ Elektronen pro Metallatom berechneten Wert von $l_0 = 110 \text{ Å}$ ⁴¹. Diese Abweichung läßt sich nur schwer verstehen, auch bei Berücksichtigung der Tatsache, daß der theoretische Wert unter Zugrundelegung eines Einbandmodells abgeleitet wurde, das für Nickel natürlich eine sehr grobe Näherung darstellt⁴⁴.

Tab. 1: Mittlere freie Weglänge l_0 der Elektronen in aufgedampften Nickelfilmen

Autor (Zitat)	MT [°K]	TT [°K]	$l_0 [\text{Å}]$
diese Arbeit	290	290	220
37	273	290	330
42	273	290	220
43	273	343	202
41	273	-	110
37	273	290	55

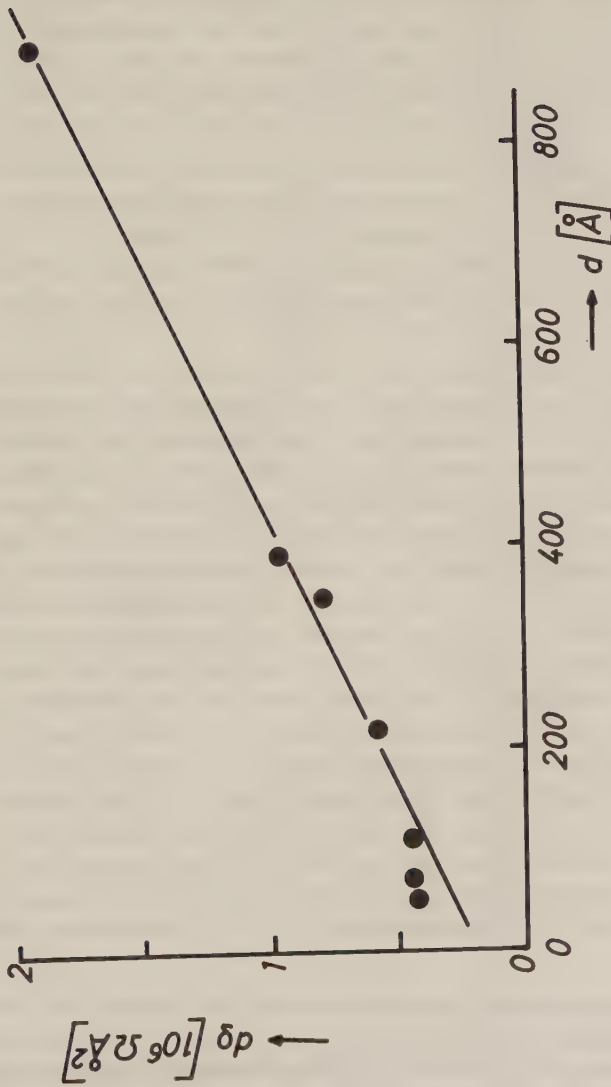


Abb. 2: Spezifische Widerstände bei Raumtemperatur getemperter Nickelfilme unterschiedlicher Schichtdicke. Auftragung zur Prüfung der Gl. (3)

Völlig widersprüchlich werden die Verhältnisse, wenn man Messungen des Widerstandstemperaturkoeffizienten in die Betrachtung mit einbezieht. In diesem Fall liefert die Auswertung nach der Weglängentheorie mittlere freie Weglängen von etwa $50 \text{ \AA}$ ³⁷. Hier zeigt sich sehr eindrucksvoll, daß die mit Hilfe der Weglängentheorie gewonnenen Ergebnisse in sich nicht konsistent sind.

In Abb. 3 sind die Meßwerte aus Abb. 2 in der üblichen Auftragung $\log \rho$ gegen $\log d$ dargestellt. Zusätzlich enthält die Abbildung eine mit den Zahlenwerten von Gl. (4) nach Gl. (2) berechnete theoretische Kurve (gestrichelte Kurve a). Noch einmal erkennt man deutlich die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen ρ -Werten für $d < 150 \text{ \AA}$.

Diese Abweichungen wurden schon früher nicht nur für Nickelfilme⁴², sondern auch für Kupfer-⁴⁵ und Goldfilme^{46,21} nachgewiesen. Man versuchte, sie zunächst auf eine besonders bei dünnen Filmen wirksame Oberflächenrauigkeit zurückzuführen. Die Rauigkeit sollte sich dabei in einer Abnahme der effektiven Schichtdicke äußern. Nach einem Probierv erfahren fand man für bei Zimmertemperatur getemperte Nickelfilme Schichtdickenverminderungen von etwa $25 \text{ \AA}$ ^{11,42}. Gerade bei der Deutung des Widerstandes der Filme, deren Schichtdicken klein gegenüber der mittleren freien Weglänge der Elektronen sind, erscheint aber die Annahme einer Schichtdickenabnahme dieser Größe, die zudem nicht von der Schichtdicke abhängen soll, recht problematisch. Auch die Vermutung, daß die Filme eine Inselstruktur aufweisen könnten⁴⁷⁻⁴⁹, läßt sich im vorliegenden Fall experimentell widerlegen. Denn alle hier untersuchten Filme, die im Gegensatz zum Herstellungsverfahren anderer Autoren bei Restgasdrucken unterhalb $4 \cdot 10^{-10}$ Torr kondensiert worden waren, zeigten stets einen positiven Widerstandstemperaturkoeffizienten der für zusammenhängende Filme zu erwartenden Größenordnung³⁷.

Da die beschriebenen Abweichungen auch für Kupfer- und Goldfilme beobachtet wurden, erscheint ein spezifischer Einfluß der Zwei-Band-Struktur des Nickels auf die Schichtdickenabhängigkeit⁵⁰ ebenfalls zweifelhaft. Man muß vielmehr annehmen, daß die Filme mit abnehmender Schichtdicke eine zunehmende Fehlordnung auf-

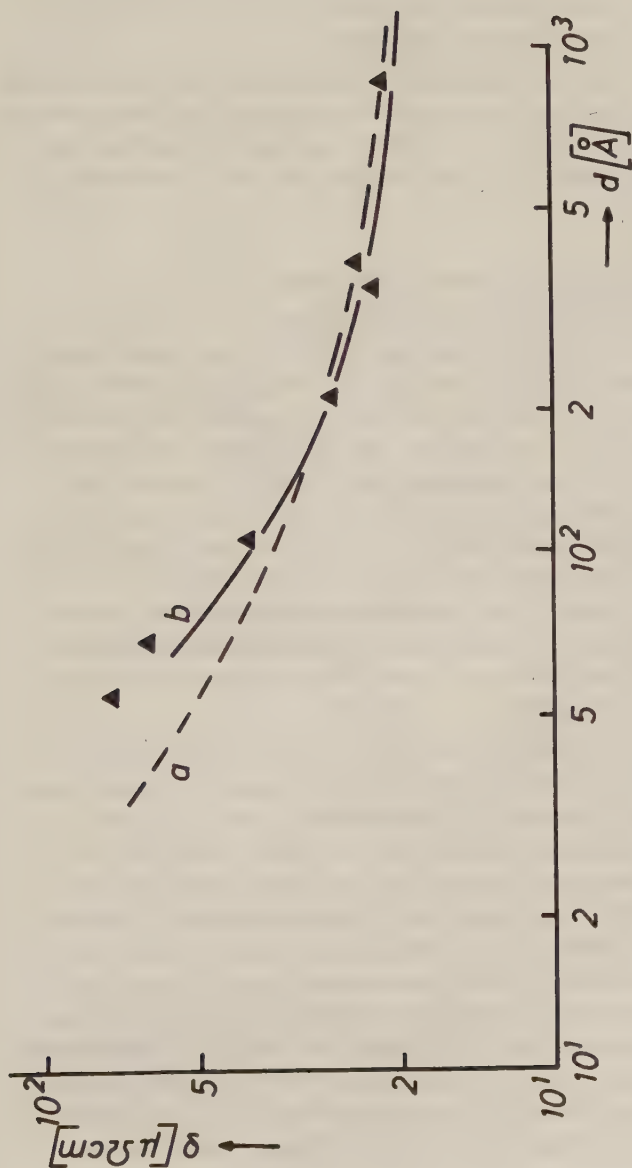


Abb. 3: Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes bei 77°K aufgedampfter Nickelfilme. $T_T = 293^\circ\text{K}$, $M_T = 293^\circ\text{K}$; Meßpunkte wie in Abb. 2.

----- berechnet nach der Weglängentheorie (Gl. 2 und 4)

— berechnet nach der Streutheorie (Gl. 14 und 19)

weisen⁵¹. Mit Hilfe dieser Annahme lassen sich, wie im Abschnitt 2.4 gezeigt werden wird, tatsächlich alle beobachteten Widerstandseffekte zufriedenstellend erklären.

Über den Einfluß der Temperungstemperatur auf den spezifischen Widerstand vermag die Weglängentheorie keine quantitativen Aussagen zu machen. Es ist lediglich zu erwarten, daß mit steigender Temperung der Fehlordnungsgrad in den Filmen und damit die Größe ρ_0 aus Gl. (2) abnehmen.

2.3 Filmstruktur und Oberflächenbeschaffenheit

Bevor der Versuch unternommen werden kann, den Einfluß der Fehlordnung in den Filmen auf den elektrischen Widerstand quantitativ zu beschreiben, muß die Struktur der Filme weitgehend bekannt sein. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur polykristalline Schichten behandelt, die aus vielen einzelnen, im allgemeinen verschieden orientierten Kristalliten aufgebaut sind. Die mittlere Kristallitgröße läßt sich sowohl röntgenographisch durch Auswertung der Linienbreite der Beugungsreflexe^{28,34} als auch elektronenoptisch durch direktes Ausmessen von Durchstrahlungsaufnahmen⁵² bestimmen. Die röntgenographischen Werte charakterisieren dabei die Abmessungen der Kristallite in der Richtung senkrecht zur Filmebene, während die elektronenoptischen Werte die Ausdehnung der Kristallite in der Filmebene liefern.

In Abb. 4 sind Ergebnisse dargestellt, die an Nickelfilmen gewonnen wurden, welche bei Raumtemperatur getempert worden waren. Die Abbildung zeigt zunächst die Abhängigkeit der mittleren Kristallitgröße D von der Schichtdicke d . Dabei wurde für die Abszisse und die Ordinate jeweils ein logarithmischer Maßstab gewählt. Man erkennt, daß sowohl die röntgenographisch (Kreise) als auch die elektronenoptisch (Punkte) bestimmten D -Werte sich der eingezeichneten Kurve recht gut anpassen. Die Kristallite weisen also in der Filmebene und in der Richtung senkrecht dazu die gleichen Abmessungen auf, das heißt sie besitzen - unabhängig von der Schichtdicke - eine näherungsweise würfelförmige Gestalt. Bei sehr dünnen Schichten mit Dicken unterhalb 150 Å entspricht die Kristallitgröße weitgehend der Schichtdicke; diese Filme

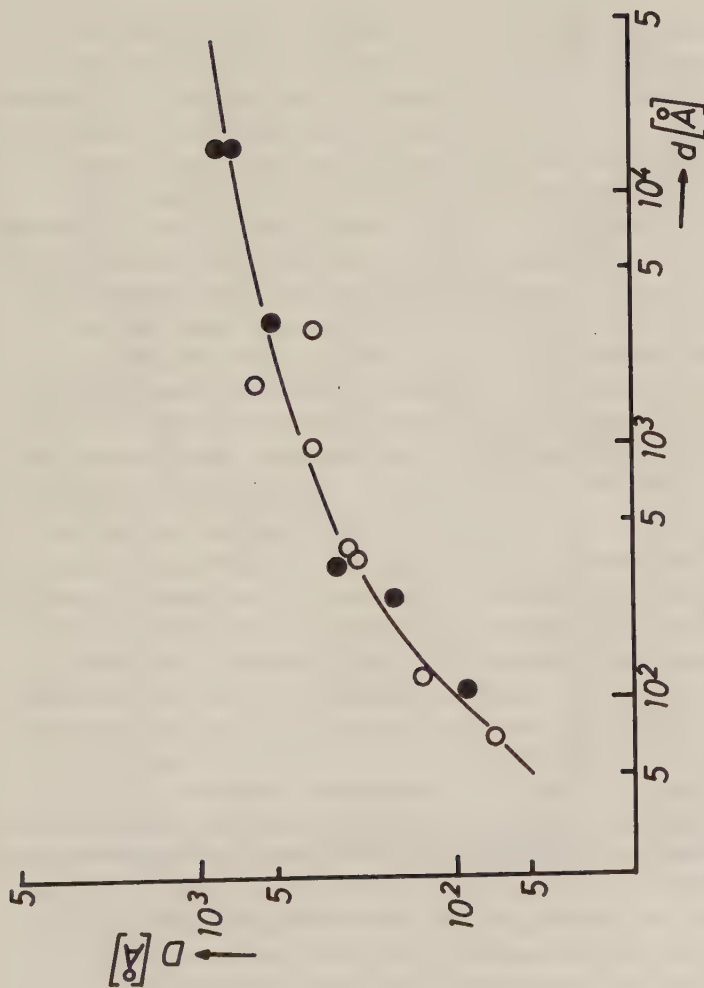


Abb. 4: Schichtdickenabhängigkeit der mittleren Kristallitgröße D für bei Raumtemperatur getemperte Nickelfilme
 ○ röntgenographisch ermittelt²⁸
 ● elektronenoptisch ermittelt⁵²

bestehen also nur aus einer einzigen Kristallitlage. Für Schichtdicken oberhalb $150 \text{ \AA}$ beobachtet man dagegen D-Werte, die im Mittel kleiner sind als die Dicke der Filme. Offensichtlich enthalten diese Filme mehrere übereinander angeordnete Kristallitlagen.

Die Abhängigkeit der mittleren Kristallitgröße D von der Temperungstemperatur T gibt Abb. 5 für das Beispiel etwa $250 \text{ \AA}$ dicker Nickelfilme wieder. Hier wurde für die Abszisse ein linearer Maßstab verwendet. Wiederum sind die röntgenographisch bestimmten Meßwerte durch Kreise, die elektronenoptisch bestimmten durch Punkte gekennzeichnet. Man erkennt, daß bei tiefen Temperungstemperaturen alle D-Werte auf einer Kurve liegen und mit zunehmender Temperung ansteigen. Während aber für die hochgetemperten Filme die röntgenographisch bestimmten Kristallitgrößen einen Grenzwert erreichen, der der Schichtdicke etwa entspricht, erhält man durch Auswertung der elektronenoptischen Aufnahmen deutlich höhere D-Werte. Offensichtlich wird also die Ausdehnung der Kristallite in der Richtung senkrecht zur Filmebene durch die Dicke der Schicht begrenzt, während das Wachstum in der Filmebene fortschreitet. Auf diese Weise nehmen die Kristallite eine plättchenförmige Gestalt an.

Die Orientierung der einzelnen Kristallite soll an Hand der Abb. 6 diskutiert werden. Dort ist die Zahl Z der Kristallite, deren $\{111\}$ -Netzebenen gegen die Filmebene um den Winkel γ geneigt sind, gegen den Neigungswinkel γ aufgetragen. Die Kurven wurden für unterschiedlich vorbehandelte Nickelfilme mit Hilfe eines Texturanalysators aufgenommen²⁹. Sie zeigen, wie man der Abbildung entnimmt, stets ein Maximum an der Stelle $\gamma = 0$. Die Filme tendieren also zu einer $\{111\}$ -Fasertextur, das heißt die einzelnen Kristallite sind mit ihren $\{111\}$ -Netzebenen bevorzugt parallel zur Unterlage ausgerichtet. Neben den $\{111\}$ -orientierten findet man in den bei Raumtemperatur getemperten Filmen allerdings auch eine erhebliche Anzahl von Kristalliten anderer Orientierungen, wie aus Abb. 6a und 6b zu ersehen ist. Die Fasertextur ist in diesem Fall also nicht sehr stark ausgeprägt. Ein merklicher Einfluß der Schichtdicke auf die Texturprofile ist nicht festzustellen. Mit zunehmender Temperung hingegen beobachtet man eine zunehmende Ausrichtung nach $\{111\}$, wie Abb. 6c veranschaulicht.

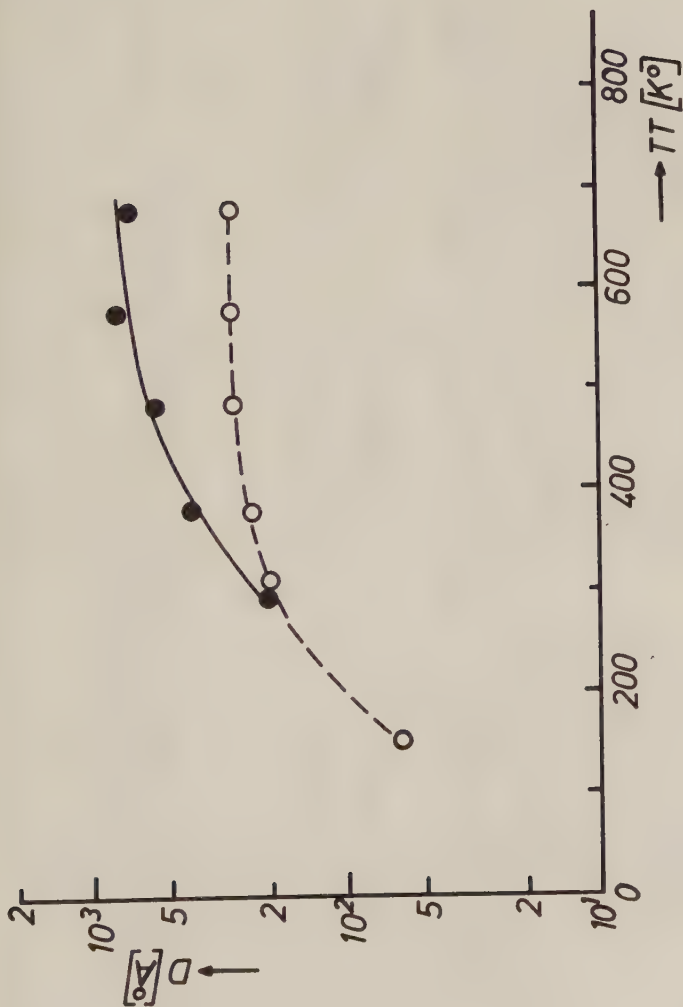


Abb. 5: Abhängigkeit der mittleren Kristallitgröße D von der Temperungstemperatur für ca. 250 Å dicke Nickelfilme
 ○ röntgenographisch ermittelt²⁸
 ● elektronenoptisch ermittelt⁵²

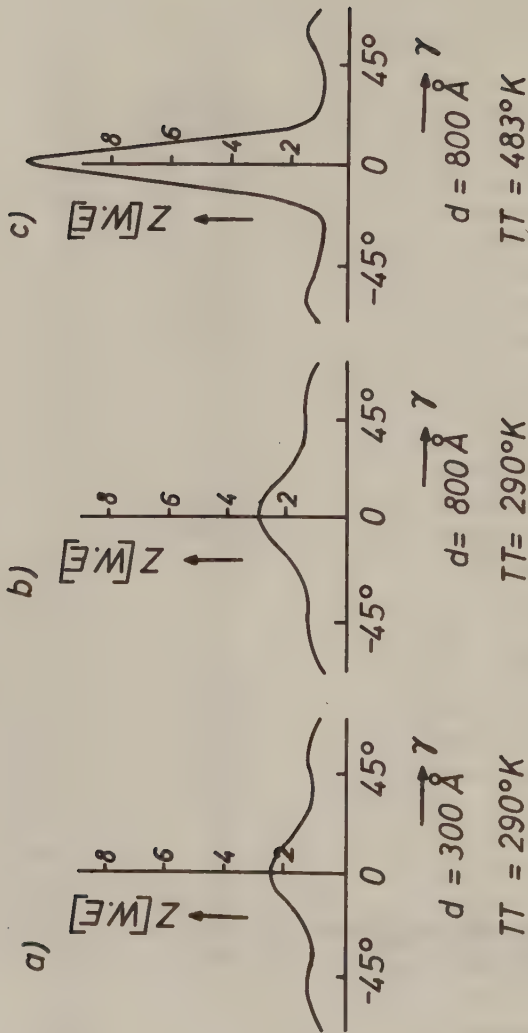
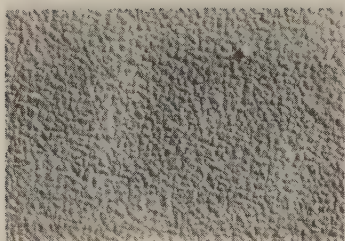


Abb. 6: Zur Orientierung unterschiedlich vorbehandelter Nickelfilme
 Z bedeutet die Zahl der Kristallite, deren {111}-Netzebenen um den Winkel γ
 gegenüber der Filmunterlage geneigt sind.

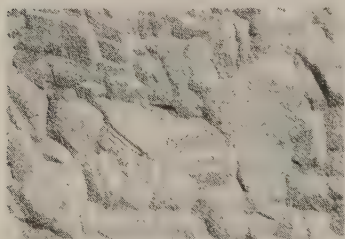
Zur Klärung der Frage, inwieweit die Texturprofile nach Abb. 6 auch die Verteilung der verschieden indizierten Ebenen in der Oberfläche der Filme wiedergeben, wurden sowohl elektronenmikroskopische Untersuchungen⁵³ als auch Beugungsversuche mit langsamen Elektronen durchgeführt⁵⁴. In Abb. 7a und 7b sind zwei Oberflächenabdrücke von unterschiedlich getemperten Nickelfilmen von ca. 200 Å Dicke wiedergegeben. Die Filme waren zunächst mit einer Kohle-Platin-Schicht bedampft worden, die später nach dem Ablösen des Films im Elektronenmikroskop in Durchstrahlung untersucht wurde. Man erkennt aus den Aufnahmen unmittelbar, daß sich in den Nickelfilmen keine Inseln oder Löcher ausbilden und die Filme eine mit ansteigender Temperungstemperatur zunehmend homogene Oberfläche aufweisen. Für $TT = 200^{\circ}\text{C}$ wurde der Rauheitsfaktor, das heißt das Verhältnis von wahrer zu geometrischer Oberfläche, durch Ausmessen der Aufnahmen von schräg bedampften Filmen zu $f_R \approx 1,1$ bestimmt⁵⁵.

Bei Bestrahlung mit langsamen Elektronen waren bei den Nickelfilmen keine meßbaren Beugungsreflexe zu beobachten. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß auch bei höheren Temperungstemperaturen keine reine $\{111\}$ -Vorzugsorientierung in der Oberfläche vorliegt. Denn andernfalls sollte das Beugungsbild einen charakteristischen Ringreflex aufweisen⁵⁶.

Weitere wichtige Hinweise auf die Oberflächenstruktur lassen sich aus Messungen des Elektronenaustrittspotentials ableiten. In Abb. 8 ist das Austrittspotential ϕ reiner Nickelfilme in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur TT dargestellt. Die Meßwerte wurden sowohl nach der Methode der raumladungsbegrenzten Diode⁵⁷ als auch aus photoelektrischen Messungen⁵⁵ ermittelt. Zusätzlich enthält die Abbildung die für $\{100\}$ - und $\{111\}$ -Einkristalloberflächen bestimmten ϕ -Werte⁵⁸. Man erkennt, daß die ungetemperten Filme ein verhältnismäßig tiefes Austrittspotential aufweisen, das auf hochindizierte Flächen oder auch auf Stufen und Rauigkeiten in der Oberfläche zurückgeführt werden kann. Mit zunehmender Temperung steigt das Austrittspotential dann an und nähert sich dem für reine $\{111\}$ -Oberflächen ermittelten ϕ -Wert. In Übereinstimmung mit dem oben beschriebenen Texturverhalten läßt sich



a) ca. $200 \text{ \AA}$ dicker Nickelfilm
1h bei 293°K getempert



b) ca. $200 \text{ \AA}$ dicker Nickelfilm
1h bei 673°K getempert

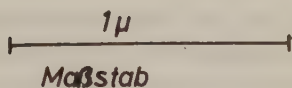


Abb. 7: Struktur unterschiedlich getemperter Nickelfilme⁵⁵

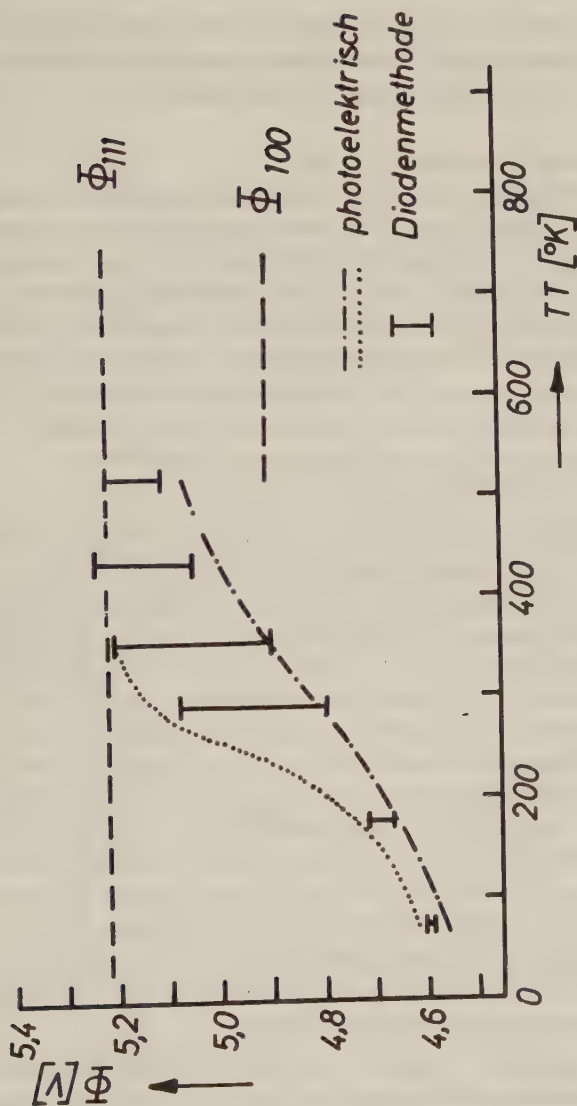


Abb. 8: Austrittspotential ϕ aufgedampfter Nickelfilme in Abhängigkeit von der Temperatur. Messpunkte nach ³⁵ (photoelektrisch) und nach ⁵⁷ (Diodenmethode).

hier ebenfalls kein Einfluß der Schichtdicke nachweisen³⁵. Die Orientierung der Kristallite im Inneren und an der Oberfläche der Filme scheint sich also weitgehend zu entsprechen.

2.4 Einfluß der Kristallitgrenzenstreuung

Im Abschnitt 2.2 wurde gezeigt, daß die Weglängentheorie die gemessene Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes aufgedampfter Nickelfilme nur qualitativ zu beschreiben vermag, und daß die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Widerstandswerten auf eine mit abnehmender Schichtdicke zunehmende Fehlordnung in den Filmen hindeuten. Dabei blieb aber zunächst offen, nach welchem Mechanismus die Fehlordnung die Leitfähigkeit beeinflusst. Denn die Leitungselektronen können sowohl an Gitterfehlern im Inneren der Kristallite als auch an den Grenzen zwischen den einzelnen Kristalliten diffus gestreut werden⁵⁹.

Die röntgenographischen Untersuchungen hatten ergeben, daß die bei Zimmertemperatur getemperten Nickelfilme keine merklichen Stapelfehler oder Gitterverzerrungen aufweisen²⁸. Dagegen besitzen die Filme Kristallite, die um Größenordnungen kleiner sind als die im vergleichbaren kompakten Material. Die Fehlordnung in den Filmen sollte deshalb in erster Linie durch die große Zahl von Kristallitgrenzen bestimmt werden^{60,61}. Diese Zahl nimmt mit abnehmender Schichtdicke und abnehmender Temperungstemperatur stark zu, wie daraus geschlossen werden kann; daß nach Abb. 4 und 5 die Teilchengröße entsprechend kleiner wird. Offensichtlich ist also die bei der Herleitung der Weglängentheorie vorausgesetzte Schichtdickenunabhängigkeit der Fehlordnung bei den hier untersuchten Nickelfilmen nicht gegeben. Es liegt deshalb nahe, den Einfluß der Kristallitgrenzenstreuung auf den Widerstand der Filme rechnerisch zu berücksichtigen und die mit Hilfe der Weglängentheorie abgeleiteten Beziehungen entsprechend zu modifizieren.

Das gelingt, indem man - wie bei der Ableitung der Weglängentheorie - von einem Einbandmodell ausgeht. Außerdem wird angenommen, daß die Zahl der Leitungselektronen in den Filmen als konstant angesehen werden kann, also nicht von den Herstellungsparametern wie Schichtdicke, Temperungstemperatur und Meßtemperatur abhängt. Die

Berechtigung dieser Annahme findet durch Halleffekts-⁶², Austritts-
potential-⁶³ und Adsorptionsmessungen³⁸ eine experimentelle Bestä-
tigung. Unter den genannten Voraussetzungen gilt⁴⁴

$$\rho_o \sim 1/l_o, \quad (5)$$

wenn ρ_o den spezifischen Widerstand des reinen kompakten Nickels bei verschwindend geringer Oberflächen- und Kristallitgrenzenstreuung und l_o die zugehörige mittlere freie Weglänge der Elektronen bedeuten. Nimmt man weiterhin - analog zur Herleitung der Weglängentheorie - an, daß sich die von den einzelnen Streumechanismen herrührenden Widerstandsanteile additiv zum Gesamtwiderstand ρ zusammensetzen, so folgt

$$\rho = \rho_o + \rho_p + \rho_k \quad (6)$$

wobei die Indices p den von der Oberflächenstreuung und k den von der Kristallitgrenzenstreuung herrührenden Widerstandsanteil charakterisieren. Der Anteil ρ_k wird dabei um so größer sein, je größer die Kristallitgrenzendichte in den Filmen, das heißt je größer das Verhältnis von Atomen in aneinanderliegenden Kristallitoberflächen zu den Atomen im Inneren der Kristallite ist. Das führt zu dem Ansatz

$$\rho_k \sim \frac{D^2}{D^3} = \frac{1}{D} \quad (7)$$

D bedeutet dabei die mittlere Kristallitgröße. Die Kombination mit Gl. (5) liefert

$$\frac{\rho_k}{\rho_o} \sim \frac{1_o}{D} \quad (8)$$

oder, wenn man die auftretende Proportionalkonstante mit K bezeichnet:

$$\rho_k = K \rho_o \frac{1_o}{D} \quad (9)$$

Berücksichtigt man weiterhin, daß sich der Anteil der Oberflächenstreuung nach Gl. (2) zu

$$\rho_p = \frac{3}{8} \rho_o (1-p) \frac{1_o}{d} \quad (10)$$

berechnet, so folgt nach Einsetzen in Gl. (6)

$$\rho = \rho_o \left[1 + \frac{3}{8} (1-p) \frac{l_o}{d} + K \frac{l_o}{D} \right] \quad (11)$$

In dieser Gleichung sind ρ_o , l_o , p und K als charakteristische Konstanten anzusehen, während die mittlere Kristallitgröße D entsprechend Abb. 4 und 5 noch von der Schichtdicke d und der Temperungstemperatur TT abhängt. Für $K = 0$, das heißt ohne Berücksichtigung der Kristallitgrenzenstreuung, geht Gl. (11) natürlich wieder in Gl. (2) über. Interessanterweise findet man dieses Ergebnis aber auch, wenn man gemäß

$$\frac{3}{8} (1-p') = \frac{3}{8} (1-p) + K \quad (12)$$

eine neue Konstante p' definiert und wenn gleichzeitig die Kristallitgröße der Schichtdicke proportional angenommen wird, also

$$D \sim d \quad (13)$$

gilt. Die Bedingung (13) ist zum Beispiel für Nickelfilme erfüllt, die bei 200°C getempert wurden^{55,28}. Für Kupfer-⁶⁴ und Aluminiumfilme⁶¹ konnte sie ebenfalls experimentell bestätigt werden, vermutlich besitzt sie noch für viele andere Aufdampffilme annähernd Gültigkeit. Dies könnte der Grund dafür sein, daß Gl. (2) und damit die Weglängentheorie sich in so vielen Fällen bei der theoretischen Beschreibung der Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes bewährt hat.

Für $p = 1$, also rein spiegelnde Reflexion der Leitungselektronen an den Filmoberflächen, erhält man aus Gl. (11)

$$\rho = \rho_o \left[1 + K \frac{l_o}{D(d)} \right] \quad (14)$$

Es ist nun von besonderem Interesse, diese Beziehung mit einer entsprechenden zu vergleichen, die kürzlich Mayadas u.M.⁶⁵ auf anderem Wege abgeleitet haben. Diese Autoren lösten in Anlehnung an das bei der Herleitung der Weglängentheorie angewandte Verfahren die Boltzmannsche Stoßgleichung unter stark vereinfachenden Annahmen. So wurde für die geometrische Anordnung der Kristallitgrenzen in den Filmen ein einfaches eindimensionales Modell zu-

grunde gelegt. Weiterhin wurde angenommen, daß jede Kristallitgrenze im Mittel den Anteil R der Leitungselektronen spiegelnd reflektiert, während der Anteil $1-R$ die Grenze ohne Streuung passiert. Die Durchrechnung des Problems lieferte für die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes ρ von der mittleren Kristallitgröße D

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{1}{3 \left[\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right]} \quad (15)$$

mit

$$\alpha = \frac{R}{1-R} \frac{l_0}{D} \quad (16)$$

wobei die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit in Abb. 9 wiedergegeben ist (gestrichelte Kurve). Zusätzlich enthält die Abbildung eine durchgezogene Kurve, die nach Gl. (14) unter Berücksichtigung von

$$K = \frac{3}{2} \frac{R}{1-R} \quad (17)$$

berechnet wurde*. Man erkennt, daß die Abweichungen zwischen beiden Kurven in dem hier interessierenden Kristallitgrößenbereich maximal 10 % betragen, also innerhalb der Streubreite der Meßwerte liegen. Durch den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen läßt sich deshalb keine Entscheidung zugunsten des einen oder anderen Ansatzes treffen, und im folgenden wird lediglich die besonders einfache Gl. (14) zur Deutung herangezogen:

Aus dieser Gleichung folgt durch Umformung

$$\rho D = \rho_0 D + K \rho_0 l_0, \quad (18)$$

die gemessenen Widerstände sollten also in der Auftragung $\rho \cdot D$ gegen D auf einer Geraden liegen. Abb. 10 zeigt diese Auftragung für die Meßpunkte von Abb. 2 unter Berücksichtigung der mittleren Kristallitgrößen von Abb. 4. Die Filme waren stets, wie schon an

* Ein quantitativer Vergleich der durch Gl. (14) und (15) gegebenen Abhängigkeit gelingt nur, wenn die beiden charakteristischen Konstanten K und R einander angeglichen werden. Diese Angleichung wurde in Gl. (17) so vorgenommen, daß bei sehr großen Kristalliten, also für $\alpha \ll 1$, Gl. (14) und (15) ineinander übergehen.

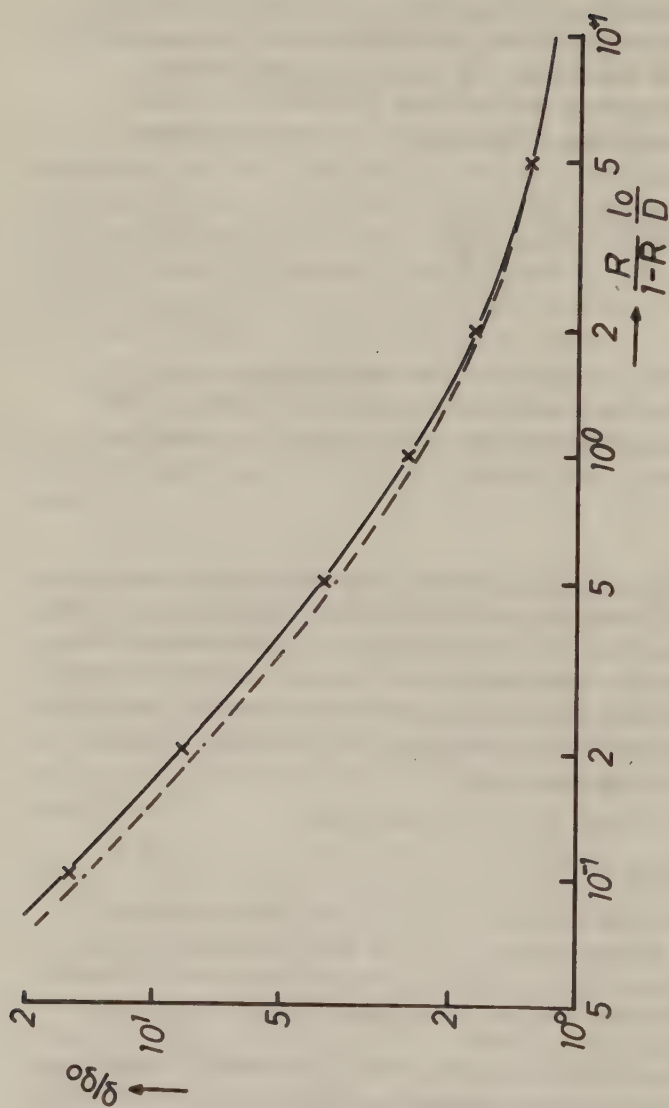


Abb. 9: Einfluß der mittleren Kristallitgröße D auf den spezifischen Widerstand ρ aufgedampfter Metallfilme

----- berechnet nach Gl. (15)

— berechnet nach Gl. (14) und (17)

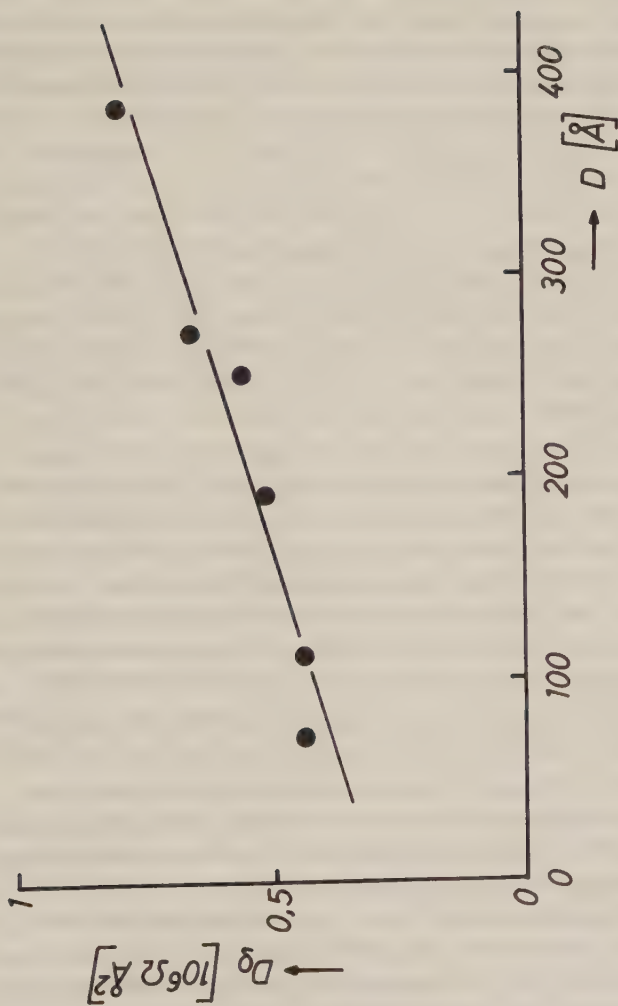


Abb. 10: Spezifische Widerstände bei Raumtemperatur getemperter Nickelfilme unterschiedlicher Kristallitgröße. Meßpunkte wie in Abb. 2. Auftragung zur Prüfung der Gl. (18).

anderer Stelle beschrieben, bei 77°K aufgedampft, dann bei Raumtemperatur getempert und anschließend bei der gleichen Temperatur untersucht worden. Man ersieht aus Abb. 10, daß sich die Meßpunkte für Schichtdicken oberhalb 70 Å dem Geradenverlauf gut anpassen (für Schichtdicken unter 70 Å kann die Auswertung nicht vorgenommen werden, da in diesem Bereich zuverlässige Angaben über die mittlere Kristallitgröße noch fehlen). Aus Achsenabschnitt und Steigungsmaß der Geraden berechnen sich die Konstanten der Gl. (18) zu

$$kl_o = 240 \text{ Å} \quad \rho_o = 12 \text{ µΩcm} \quad (19)$$

Der angegebene ρ_o -Wert kommt dem spezifischen Widerstand des kompakten Materials (Literaturwert⁶⁶ $\rho = 6,84 \text{ µΩcm}$ für $T = 273^\circ\text{K}$) erheblich näher als der mit Hilfe der Weglängentheorie aus Abb. 2 ermittelte Wert $\rho_o = 20 \text{ µΩcm}$ (Gl. (4)). Die mittlere freie Weglänge würde mit dem unter der stark vereinfachenden Annahme eines Einbandmodells berechneten Wert $l_o = 110 \text{ Å}$ ⁴¹ übereinstimmen, wenn $K = 2,2$ angenommen würde.

Die mit Hilfe der Gl. (14) und der Zahlenwerte von Gl. (19) gewonnene theoretische Kurve ist zusätzlich in Abb. 3 eingetragen (durchgezogene Kurve b). Man erkennt, daß sie stärker gekrümmt ist als die nach der Weglängentheorie berechnete Kurve a und die Meßwerte besser beschreibt. Diese Ergebnisse sind als Stütze für die Annahme anzusehen, daß in den Filmen die Streuung der Leitungselektronen an den Kristalligrenzen für den Leitungsmechanismus von größerer Bedeutung ist als die Streuung an den Filmoberflächen.

Natürlich darf bei einer Diskussion der an Nickelfilmen gewonnenen Ergebnisse nicht übersehen werden, daß hier die Annahme eines freien Elektronengases eine besonders grobe Näherung darstellt und die Fermifläche in Wirklichkeit eine recht komplizierte Struktur aufweist⁶⁷⁻⁷⁰. Im allgemeinen muß dann mit einer Anisotropie der Leitfähigkeit gerechnet werden, die sich in einer Abhängigkeit des Reflexionsfaktors p der Oberfläche vom Einfallswinkel der Elektronen äußern sollte^{71,72}. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint die der Gl. (14) zugrunde liegende Annahme einer rein spiegelnden Reflexion etwas problematisch. Man findet aber bisher in der Literatur keine quantitativen Angaben darüber, wie

sich eine bessere Berücksichtigung der wahren Bandstruktur des Nickels auf die Größe des Reflexionsfaktors auswirkt. Auch fehlen ausreichende theoretische Ansätze, um den Einfluß der Oberflächenrauigkeit⁷³ und der Oberflächenzustände⁷⁴ auf die Leitfähigkeit zu beschreiben. Man ist deshalb bei der Bestimmung der p-Werte auf experimentelle Methoden angewiesen. Hier sprechen die in der Einleitung erwähnten optischen Reflexionsuntersuchungen²⁰ und Leitfähigkeitsmessungen an Gold-Einkristallfilmen²¹ ebenfalls für eine überwiegend spiegelnde Reflexion der Leitungselektronen an den Filmoberflächen (entsprechende Messungen an Nickelfilmen liegen leider bisher nicht vor).

Auch der Einfluß der Temperungstemperatur auf den spezifischen Widerstand läßt sich mit Hilfe der Gl. (14) beschreiben. Da die mittlere Kristallitgröße D mit steigender Temperung zunimmt, sollte nach Gl. (14) der spezifische Widerstand entsprechend abnehmen. Diese Abnahme wird nun tatsächlich beobachtet, wie Abb. 11 zeigt. Die eingetragenen Meßpunkte wurden der Arbeit³¹ entnommen. Zusätzlich enthält die Abbildung eine theoretische Kurve, die unter Berücksichtigung der Abb. 5 und der Zahlenwerte von Gl. (19) nach Gl. (14) berechnet wurde. Man erkennt, daß der Kurvenverlauf qualitativ die Lage der Meßpunkte richtig wiedergibt, wenn auch die experimentellen Werte etwas tiefer liegen als die theoretischen. Die Abweichungen sind möglicherweise auf die mit steigender Temperung zunehmende Vorzugsorientierung der Kristallite in den Filmen zurückzuführen (vgl. Abschnitt 2.3). Auch Gitterverzerrungen, die sich in hochgetemperten Filmen ausbilden²⁸, sowie der Einfluß der Kristallitform auf den Filmwiderstand könnten dafür verantwortlich sein.

Bei einer Berechnung der in Gl. (14) auftretenden Konstanten K müssen spezielle Modellvorstellungen über die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Kristallitgrenzen Anwendung finden. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß K für Nickelfilme mit steigender Meßtemperatur größer wird³⁷. Offensichtlich kann dieser Befund nicht durch die Annahme erklärt werden, daß zwischen den einzelnen Kristalliten Potentialschwellen aufgebaut werden, durch die die Leitungselektronen hindurchtunneln^{75,76}. Denn in diesem Fall sollte die Größe dK/dT ein negatives Vorzeichen besitzen.

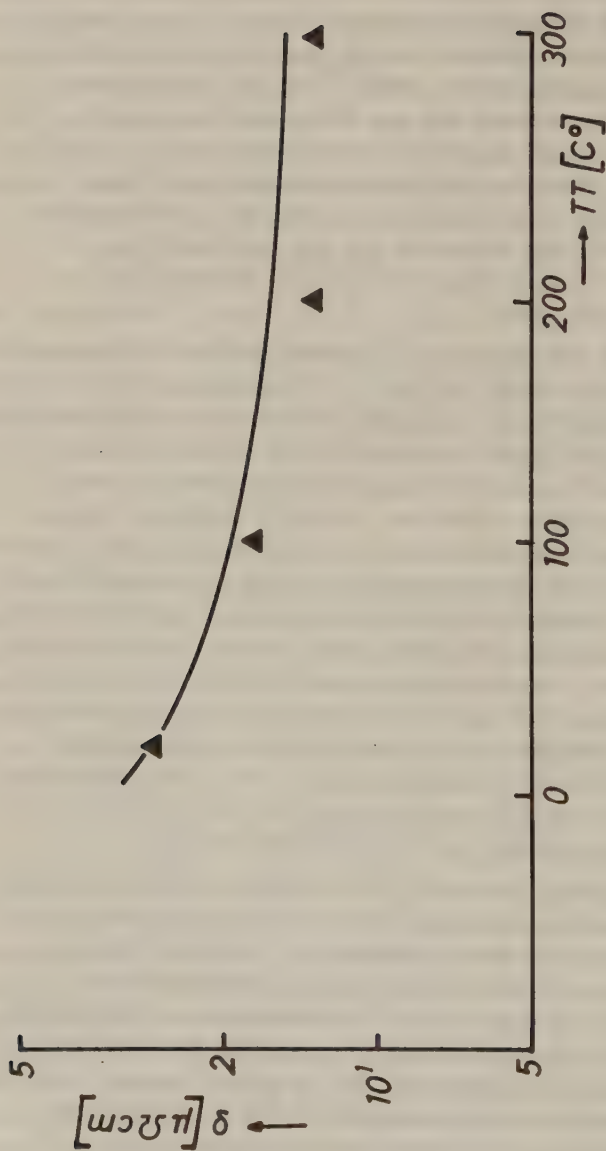


Abb. 11: Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes ρ ca. 230 dicker Nickelfilme von der Temperatur nach ³¹

— berechnet nach Gl. (14) und (19)

Auch mit der Vorstellung, daß die Kristallitgrenze als Fehlordnungsbereich gedeutet werden kann, der im wesentlichen einer Reihe einzelner, eventuell etwas "verschmierter" Gitterlücken äquivalent ist^{77,78}, läßt sich die gemessene Temperaturabhängigkeit der Größe K nicht erklären.

Man muß vielmehr annehmen, daß zwischen den einzelnen Kristalliten Fehlordnungsbereiche entstehen, in denen die thermischen Gitterschwingungen eine wesentlich größere Amplitude besitzen als im Inneren des Metalls^{79,80}. Auf diese Weise ließe sich verstehen, daß der durch die Kristallitgrenzenstreuung hervorgerufene Zusatzwiderstand mit steigender Temperatur zunimmt. Darüber hinaus muß berücksichtigt werden, daß unter Umständen zwischen den einzelnen Kristalliten auch Fremdmolekeln in den Film eingebaut sein können. Bei den hier untersuchten Nickelfilmen kämen hierfür in erster Linie N_2 und CO infrage^{81,82}. Auch sie könnten einen Zusatzwiderstand mit positivem WTK hervorrufen, wie man es von Fremdatomen her kennt, die im kompakten Material eingebaut sind⁸³.

3. Die Änderung der Leitfähigkeit unterschiedlich orientierter Nickelfilme bei der Belegung mit Kohlenmonoxid

=====

Belegt man reine, bei unterschiedlichen Temperaturen getemperte Nickelfilme mit Kohlenmonoxid, so beobachtet man stets eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes. Die Abhängigkeit dieser Widerstandserhöhung $\Delta\rho$ von der Gasbelegung n ist in Abb. 12 schematisch dargestellt. Alle Meßkurven besitzen zwei charakteristische Kenngrößen. Einmal erreichen sie bei höheren Belegungen einen bestimmten Maximalwert $\Delta\rho_{\max}$, zum anderen erfolgt der Anstieg bei kleinen Belegungen linear, wobei die Steigung durch die Größe $d(\Delta\rho)/dn|_{n \rightarrow 0}$ festgelegt wird. Im folgenden soll geprüft werden, welche Aussagen über Stärke und Art der Adsorptionsbindung aus diesen Kenngrößen abgeleitet werden können.

3.1 Der Maximalwert der Widerstandserhöhung

Die Ergebnisse des Abschnitts 2 führten zu deutlichen Hinweisen darauf, daß die Leitungselektronen in reinen, unbelegten Filmen keineswegs völlig diffus, sondern vielmehr an den Filmoberflächen weitgehend spiegelnd reflektiert werden. Damit bietet sich nun die Möglichkeit, die durch Gasadsorption verursachte Widerstandserhöhung als Streueffekt zu deuten. Die adsorbierte Spezies würde dann einfach neue Streuzentren an der Oberfläche schaffen, wie man es auch beim Zulegieren von Fremdatomen im Inneren eines Metalls beobachtet.

Zur quantitativen Beschreibung ließe sich Gl. (11) heranziehen, wenn man sicher sein könnte, daß die Begrenzung des Films tatsächlich planparallel ist und keine merklichen Rauigkeiten in der Filmoberfläche vorliegen. Dann würde die Gasadsorption lediglich eine Abnahme des Anteils p der spiegelnd an den Oberflächen reflektierten Leitungselektronen hervorrufen. Bleiben gleichzeitig die Zahl der freien Elektronen in den Filmen und die effektive Schichtdicke durch die Adsorption unbeeinflusst - die Rechtfertigung dieser Annahmen erfolgt ausführlich im Abschnitt 4 - so sind alle anderen in Gl. (11) auftretenden Größen als belegungsunabhängig anzusehen und die Widerstandserhöhung berechnet sich durch Diffe-

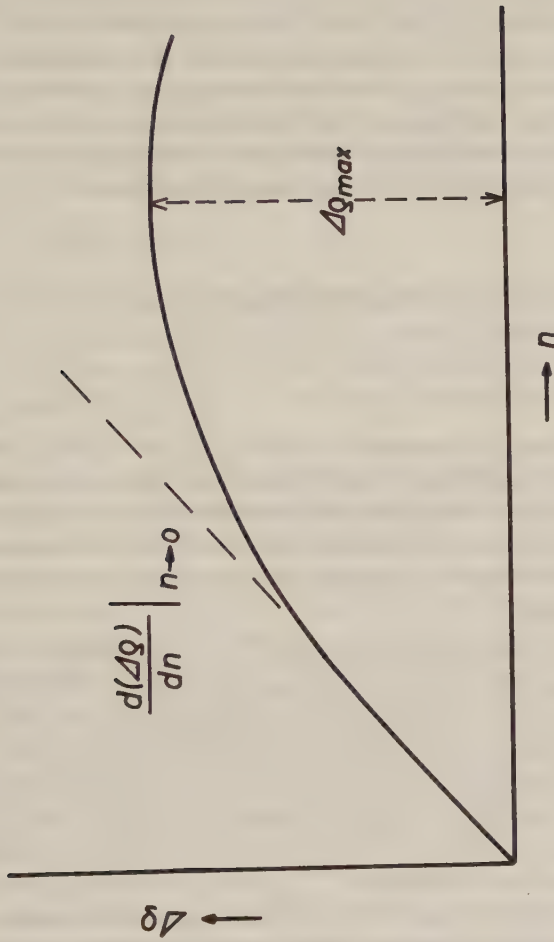


Abb. 12: Einfluß der Gasbelegung n auf die Widerstandserhöhung Δp
(schematisch)

renzbildung zu

$$\Delta p(n) = - \frac{3}{8} \frac{\rho_o l_o}{d} \Delta p(n) \quad (20)$$

Da p nur Werte zwischen null und eins annehmen kann, erkennt man, daß die Widerstandserhöhung $\Delta p(n)$ einen bestimmten Maximalwert nicht überschreiten kann. Dieser Wert wird genau dann erreicht, wenn die Streuung der Leitungselektronen am Übergang Film-Vakuum vor der Adsorption rein spiegelnd, nach der Adsorption aber völlig diffus erfolgt. Da gleichzeitig die Streuung am Übergang Film-Unterlage unbeeinflusst bleibt, wird der Maximalwert durch

$$\Delta p_{\max} = - \frac{1}{2} \quad (21)$$

festgelegt. Damit ergibt sich die größtmögliche Widerstandserhöhung gemäß Gl. (20) zu

$$\Delta p_{\max} = \frac{3}{16} \frac{\rho_o l_o}{d} \quad (22)$$

Das in dieser Gleichung auftretende Produkt $\rho_o l_o$ ist ein Maß für die Zahl der freien Elektronen in den Filmen und läßt sich unter der Annahme eines freien Elektronengases berechnen⁸⁴. Es besteht damit die Möglichkeit, die Anwendbarkeit der Gl. (22) durch einen Vergleich mit der experimentell ermittelten maximalen Widerstandserhöhung zu überprüfen.

Dabei wäre es allerdings wünschenswert, den Vergleich vor allem für Metalle mit einer Ein-Band-Struktur durchzuführen, für die die Voraussetzung eines freien Elektronengases weitgehend erfüllt ist. Dieses Vorhaben bereitet jedoch Schwierigkeiten, obwohl in den letzten Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen umfangreiches Versuchsmaterial veröffentlicht wurde. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß die meisten Autoren in ihren Arbeiten lediglich relative Widerstandsänderungen $\Delta R/R$ bestimmen³⁻¹¹, während die absoluten Widerstände R der reinen Filme nicht explizit angegeben werden. Weiterhin fehlen in diesen Arbeiten ausreichende Angaben über den zur Umrechnung auf die spezifischen Widerstände gemäß

$$\Delta p = \frac{d}{F} \Delta R \quad (23)$$

erforderlichen Geometriefaktor F. Man ist deshalb gezwungen, bei einer Prüfung der Gl. (22) auf Meßwerte zurückzugreifen, die an Nickelfilmen gewonnen wurden. Nur für solche Filme erfolgte bisher die Bestimmung des Filmwiderstandes und des Geometriefaktors der verwendeten Meßzelle mit ausreichender Genauigkeit.

Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens liegt natürlich auch hier wieder darin, daß das Modell des freien Elektronengases gerade beim Nickel wegen der Überlappung des s- und des d-Bandes nur eine sehr grobe Näherung darstellt. Entsprechend vorsichtig sollte die Zuverlässigkeit des in der Literatur angegebenen Wertes⁴¹

$$\rho_0 l_0 = 7,5 \cdot 10^{-12} \Omega \text{cm}^2 \quad (24)$$

eingeschätzt werden (dieser Wert wurde für eine Elektronendichte von 0,6 Elektronen pro Metallatom berechnet). Durch Einsetzen in Gl. (22) ergibt sich für $d = 200 \text{ \AA}$ der in Tabelle 2 eingetragene theoretische Maximalwert der Widerstandserhöhung zu $d\Delta\rho_{\text{max}} = 1,4 \cdot 10^{-12} \Omega \text{cm}^2$.

Die experimentell ermittelten $d \cdot \Delta\rho_{\text{max}}$ -Werte können unmittelbar der Abb. 13 entnommen werden. In dieser Abbildung ist die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Abhängigkeit des Produktes $d \cdot \Delta\rho$ von der Gasbelegung n für das Beispiel zweier etwa $200 \text{ \AA}$ dicker Filme dargestellt. Die Temperungstemperatur betrug 90°K bzw. 373°K , die Meßtemperatur 77°K . Der für die Berechnung der absoluten Widerstandsänderung nach Gl. (23) benötigte Geometriefaktor der Meßzelle wurde dabei durch zahlreiche Eichmessungen an frisch aufgedampften, ungetemperten Nickelfilmen unterschiedlicher Schichtdicke bestimmt. Die spezifischen Widerstände solcher Filme sind durch sorgfältige Messungen, die Wölfling⁶³ an Kugelzellen und Reichenberger⁸⁵ an optisch plan geschliffenen Glasträgern durchführten, sehr genau bekannt.

Die aus Abb. 13 abgelesenen $d \cdot \Delta\rho_{\text{max}}$ -Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 eingetragen. Man erkennt, daß sie für die hochgetemperten Filme ($TT = 373^\circ\text{K}$) dem theoretischen Wert (Zeile 3 in Tab. 2) etwa entsprechen. Dieses Ergebnis scheint darauf hinzudeuten, daß in diesem Fall die Bedingung (21) weitgehend erfüllt ist, daß also

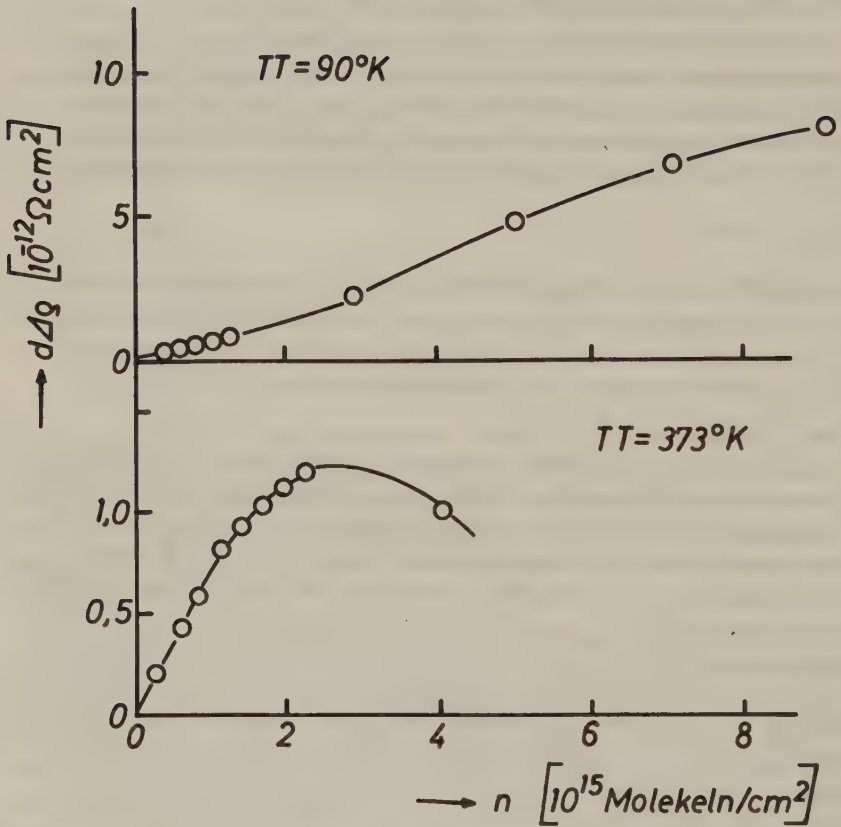


Abb. 13: Widerstandserhöhung $d\Delta g$ für unterschiedlich getemperte, ca. 200 Å dicke Nickelfilme in Abhängigkeit von der CO-Belegung n . $T = 77^\circ \text{K}$

die Leitungselektronen vor der Kohlenmonoxidadsorption überwiegend spiegelnd und nach der Adsorption völlig diffus an der Oberfläche gestreut werden.

Überraschenderweise findet man experimentell für ungetemperte Filme ($TT = 90^\circ\text{K}$) $\Delta\rho_{\text{max}}$ -Werte, die wesentlich höher liegen als der berechnete Maximalwert. Dieser Effekt kann nicht auf eine sogenannte Gastemperung^{46,86} zurückgeführt werden, nach der sich die Oberfläche infolge der Adsorption umstrukturieren und in Verbindung damit der Ordnungsgrad in den Filmen zunehmen sollte. Die Ergebnisse lassen vielmehr den Schluß zu, daß für die ungetemperten Filme die oben erwähnte Voraussetzung einer plan parallelen Begrenzung nicht mehr erfüllt ist. Das steht in Übereinstimmung mit dem röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Befund, nach dem die ungetemperten Filme extrem kleine Kristallite und eine große Oberflächenrauigkeit aufweisen (vgl. Abschnitt 2.3). Auch erkennt man aus Abb. 13 unmittelbar, daß auf den ungetemperten Filmen etwa doppelt soviel Kohlenmonoxid adsorbiert werden kann wie auf den getemperten. Der Rauigkeitsfaktor ist in diesem Fall also etwa doppelt so groß wie bei den geordneten Filmen.

Man könnte sich weiterhin vorstellen, daß bei den frisch aufgedampften Filmen ein Teil der adsorbierten CO-Molekeln auch in Spalten und Poren zwischen die einzelnen Kristallite eindringt und dort Streuzentren für die Leitungselektronen erzeugt. Ein solcher Prozeß sollte sich ebenfalls in einer Erhöhung des Filmwiderstandes äußern.

Es bleibt darauf hinzuweisen, daß mit Hilfe der beschriebenen Adsorptionsversuche keine Aussagen über die Elektronenstreuung am Übergang Metall-Glas gemacht werden können. Es wäre aber denkbar, daß die Stärke der Chemisorptionsbindung zwischen den sauberen Nickel- und Glasoberflächen ausreicht, um hier eine weitgehend diffuse Elektronenstreuung hervorzurufen. In diesem Fall müßte, selbst wenn die Reflexion der Elektronen am Übergang Metall/Vakuum spiegelnd erfolgt, bei der Auswertung der Widerstandsmessungen nach Abschnitt 2.4 statt Gl. (14) die allgemeinere Gl. (11) Anwendung finden. Als effektiver Reflexionsfaktor⁸⁷ wäre dann ein Wert der Größenordnung $p = 1/2$ einzusetzen.

Tab. 2: Maximale Widerstandserhöhung für unterschiedlich vorbehandelte Nickelfilme bei der Belegung mit CO

	$d[\overset{\circ}{\text{\AA}}]$	TT[°K]	MT[°K]	$d \cdot \Delta \rho_{\max} [10^{-12} \Omega \text{cm}^2]$
gemessen nach Abb. 13	185	373	77	1,25
gemessen nach Abb. 13	225	90	77	8,10
berechnet nach Gl. (22)	200	-	-	1,40

3.2 Anfangssteigung der Kurven $\Delta \rho = f(n)$

Die Abb. 13 zeigte bereits den für alle "Belegungskurven" typischen linearen Anfangsverlauf. Noch deutlicher erkennt man diese Linearität für die Meßreihen, bei denen die ersten Gaszugaben sehr klein gewählt wurden. Während der Zugaben waren dabei sowohl Ionisationsmanometer als auch Kühlfallen zur Vermeidung von Gasverlusten von der Meßzelle durch ein Kugelschliffventil abgesperrt (vgl. Abschnitt 2.1). Die so gewonnenen Widerstandswerte sind für das Beispiel zweier etwa 200 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$ dicker, unterschiedlich getemperter Nickelfilme in Abb. 14 eingetragen. Die einzelnen Meßpunkte liegen sehr genau auf den eingezeichneten Geraden. Im folgenden soll deshalb zunächst geprüft werden, ob und wie dieser lineare Widerstandsanstieg bei kleinen Belegungen erklärt werden kann.

3.2.1 Theorie

Diskutiert man den Einfluß der Gasadsorption auf das Widerstandsverhalten der Nickelfilme in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorangegangenen Abschnitte als Streueffekt, so liegt in Analogie zur Matthiessenschen Regel der Ansatz

$$\rho_G = \rho + \Delta \rho \quad (25)$$

nahe. Der Gesamtwiderstand ρ_G des Films sollte sich also additiv aus dem Widerstand ρ des unbelegten Films und einem Zusatzwiderstand $\Delta \rho$ zusammensetzen, der infolge der Streuung der Leitungselektronen an den durch die Adsorption hervorgerufenen Streuzentren wirksam wird. Diese Streuzentren sind in erster Näherung

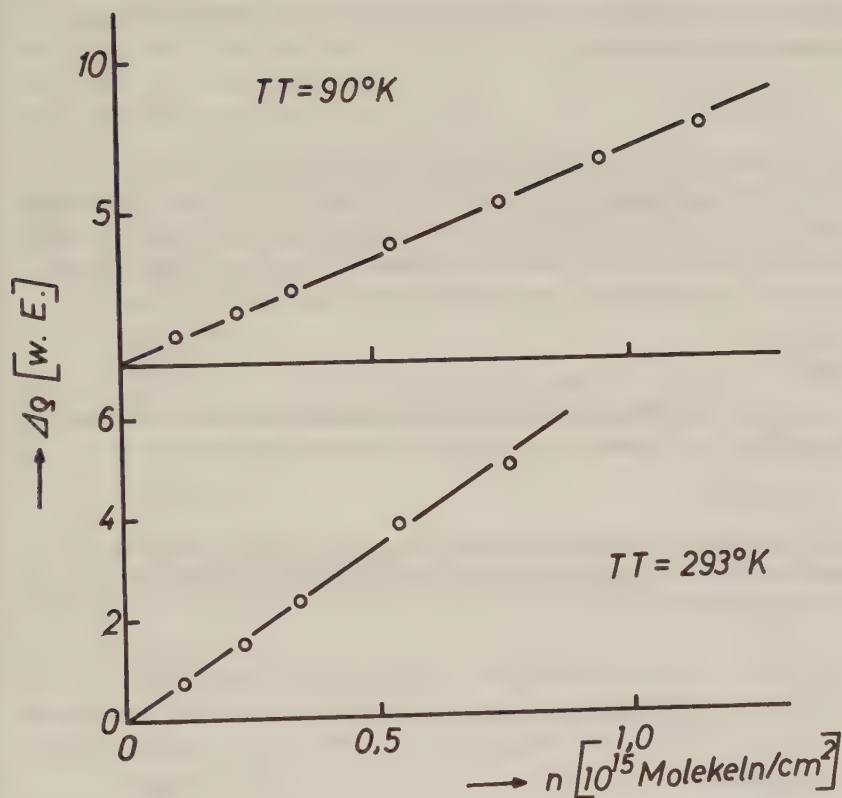


Abb. 14: Widerstandserhöhung Δp unterschiedlich getemperter, ca. 200 Å dicker Nickelfilme bei geringer CO-Belegung n . $MT = 77^\circ\text{K}$

als kugelförmig anzusehen und verhalten sich wegen der überwiegend spiegelnden Elektronenreflexion an den reinen Filmoberflächen ähnlich wie entsprechende Streuzentren innerhalb des Metalls. Man kann deshalb die für Legierungen abgeleiteten Formeln⁸⁸ unmittelbar übernehmen und erhält für hinreichend kleine Konzentrationen der adsorbierten Molekeln

$$\Delta\rho = \frac{mv}{Ne^2} Ac \quad (26)$$

wenn die Elektronen als frei behandelt werden dürfen. In Gl. (26) ist N die Elektronendichte, das heißt die Zahl der freien Elektronen pro cm^3 , e die Elementarladung, mv der Impuls der Elektronen an der Fermioberfläche, A der effektive Streuquerschnitt und c die Konzentration der Streuzentren. Bei Berücksichtigung der Beziehung¹⁸

$$\frac{mv}{Ne^2} = \rho_o l_o \quad , \quad (27)$$

in der ρ_o den spezifischen Widerstand des kompakten Materials und l_o die zugehörige mittlere freie Weglänge bedeuten, folgt

$$\Delta\rho = \rho_o l_o Ac \quad (28)$$

Wird die Belegung entsprechend Abb. 13 und 14 in Molekeln pro cm^2 geometrischer Oberfläche angegeben, so berechnet sich die Streuzentrenkonzentration c zu

$$c = \frac{n}{d} \quad (29)$$

und Gl. (28) vereinfacht sich zu

$$\Delta\rho = \frac{K_1}{d} n \quad (30)$$

wenn alle Konstanten gemäß

$$K_1 = \rho_o l_o A \quad (31)$$

zusammengefaßt werden. Man erkennt unmittelbar, daß Gl. (30) die experimentell beobachtete Proportionalität zwischen der Widerstandserhöhung $\Delta\rho$ und der Belegung n richtig wiedergibt.

In diesem Zusammenhang stellt sich aber die Frage, ob der lineare Zusammenhang nicht auch mit Hilfe anderer in der Literatur diskutierter Modellvorstellungen theoretisch abgeleitet werden kann. So wäre es denkbar, daß bei der Adsorption ein direkter Übergang von Leitungselektronen zur adsorbierten Molekel stattfindet und sich auf diese Weise die Dichte der freien Elektronen innerhalb des Metalls ändert. Gleichzeitig sollten die mittlere freie Weglänge l_0 der Elektronen und die mittlere Schichtdicke d des Films unbeeinflusst bleiben. Diese Deutungsmöglichkeit wurde zuerst von Suhrmann und Mitarbeitern¹⁰ aufgegriffen und von Wedler und Fouad²² quantitativ formuliert. Nach den genannten Autoren berechnet sich die relative Widerstandserhöhung $\Delta\rho/\rho$ unter der Voraussetzung eines freien Elektronengases zu

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = - \frac{2}{3} \frac{\Delta N}{N} \quad (32)$$

wenn N wiederum die Dichte der freien Elektronen im Metall bedeutet. Ersetzt man diese Größe durch die absolute Zahl der freien Elektronen Z , so erhält man

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = - \frac{2}{3} \frac{\Delta Z}{Z} \quad (33)$$

Die Zahl der freien Elektronen ist nun der Zahl der Nickelatome und damit der Schichtdicke proportional, es gilt also

$$Z \sim d \quad (34)$$

während die Änderung ΔZ für kleine Belegungen, das heißt für eine vernachlässigbar kleine Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander, proportional mit der Belegung ansteigen sollte:

$$\Delta Z \sim n \quad (35)$$

Kombiniert man die Gleichungen (33), (34) und (35) miteinander und bezeichnet die auftretende Proportionalkonstante mit K_2 , so erhält man

$$\Delta\rho = \frac{K_2}{d} \rho n \quad (36)$$

Es zeigt sich also, daß Gl. (36) und damit das Modell von Suhrmann die experimentell gefundene Proportionalität zwischen Widerstandserhöhung und Belegung ebenfalls richtig beschreibt.

Eine weitere Möglichkeit zur Deutung beruht auf der Annahme von Sachtler und Mitarbeitern^{9,25}, daß bei der Adsorption die oberste Atomlage des Metallgitters durch Verbindungsbildung mit dem Adsorpt teilweise oder ganz ihre metallischen Eigenschaften verliert und nicht mehr zur Leitfähigkeit beiträgt. Die Folge wäre eine Verminderung der effektiven Schichtdicke d , während gleichzeitig die Elektronendichte N und die mittlere freie Weglänge l_0 unverändert bleiben. Eine quantitative Formulierung dieses Effektes ist möglich, wie im folgenden gezeigt werden soll. Man geht zweckmäßigerweise von der für dünne Filme gültigen Beziehung²²

$$\rho \sim \frac{f(d)}{N^{2/3} l_0} \quad (37)$$

aus, die ebenfalls unter der Voraussetzung eines freien Elektronengases abgeleitet wurde. ρ bedeutet den spezifischen Widerstand des unbelegten Films, N wieder die Dichte und l_0 die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Durch logarithmische Differentiation nach der Schichtdicke d ergibt sich hieraus

$$\frac{1}{\rho} \frac{\Delta \rho}{\Delta d} = \frac{1}{f(d)} \frac{\Delta f(d)}{\Delta d} = g(d) \quad (38)$$

Die zu differenzierende Funktion $f(d)$ läßt sich leicht durch Widerstandsmessungen an unbelegten Filmen ermitteln. Für das Beispiel bei Raumtemperatur getemperter Nickelfilme ergibt sich entsprechend dem Kurvenverlauf von Abb. 3 die in Abb. 15 dargestellte Abhängigkeit³³. Die durch graphische Differentiation gewonnene Kurve $g(d)$ ist ebenfalls in Abb. 15 eingetragen.

Berücksichtigt man, daß die mittlere Schichtdickenverminderung Δd für kleine Belegungen proportional mit der Belegung anwachsen sollte, so folgt mit

$$\Delta d \sim n \quad (39)$$

$$\Delta \rho = K_3 g(d) \rho n \quad (40)$$

wenn die auftretende Proportionalkonstante mit K_3 bezeichnet wird. Es zeigt sich also, daß auch mit Hilfe der Sachtlerschen Annahmen der lineare Zusammenhang zwischen Widerstandserhöhung und Belegung beschrieben werden kann. Allein durch Auswertung der Belegungsab-

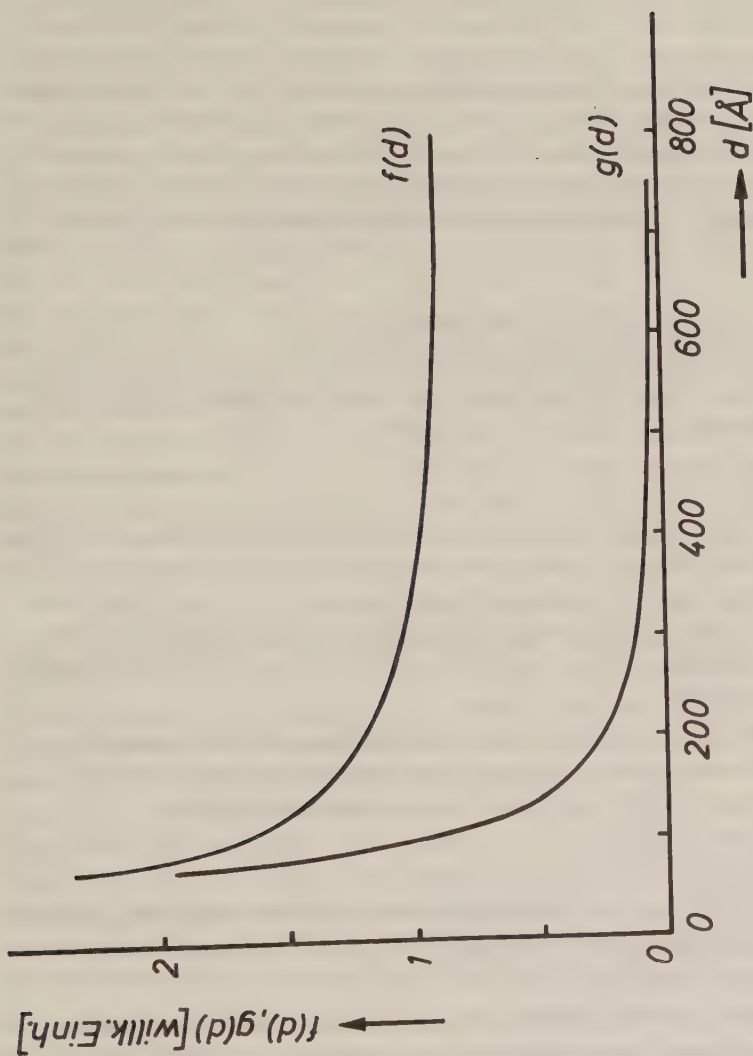


Abb. 15: Abhängigkeit der Funktionen $f(d)$ und $g(d)$ aus Gl. (38) von der Schichtdicke d nach³³

hängigkeit des Widerstandes läßt sich deshalb nicht entscheiden, welcher der drei besprochenen Mechanismen bei der Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen mit dem Film überwiegt. Diese Frage kann aber einer weiteren Klärung zugeführt werden, indem man zusätzlich den Einfluß der Herstellungsparameter der Filme auf das Widerstandsverhalten untersucht. So sollte die Anfangssteigung der Belegungskurven für die verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen in unterschiedlicher Weise von der Temperungstemperatur und der Schichtdicke abhängen. Durch Vergleich mit experimentellen Daten gelingt auf diesem Wege eine Trennung der einzelnen Effekte.

3.2.2 Der Einfluß der Temperungstemperatur

Wird die Widerstandserhöhung bei der Adsorption in überwiegendem Maße durch einen Streueffekt verursacht, so folgt aus Gl. (30) für die Anfangssteigung der Belegungskurven $\Delta\rho = f(n)$

$$\left. \frac{d(\Delta\rho)}{dn} \right|_{n \rightarrow 0} = \rho_0 l_0 \frac{A}{d} \quad (41)$$

Das Produkt $\rho_0 l_0$ stellt nach Gl. (27) ein Maß für die Zahl der freien Elektronen dar, die auf Grund der bereits zitierten Halleffekts-⁶², Austrittspotential-⁶³ und Adsorptionsmessungen³⁸ als konstant anzusehen ist. Deshalb sollte die Anfangssteigung nicht durch die Temperungstemperatur, sondern gemäß Gl. (41) nur durch die Schichtdicke beeinflusst werden.

Für den Fall, daß die Widerstandserhöhung bei der Adsorption durch eine Abnahme der Zahl der freien Elektronen hervorgerufen wird, berechnet sich nach Gl. (36) die Anfangssteigung zu

$$\left. \frac{d(\Delta\rho)}{dn} \right|_{n \rightarrow 0} = \frac{K_2}{d} \rho(TT, d) \quad (42)$$

Man erkennt, daß sie mit steigender Temperungstemperatur TT abnehmen muß, da der spezifische Widerstand ρ des Films mit steigender Temperung kleiner wird (vgl. Abb. 11).

Ein ähnliches Ergebnis erhält man auch für eine durch die Adsorption bewirkte Verminderung der effektiven Schichtdicke. Dann berechnet sich die Anfangssteigung nach Gl. (40) zu

$$\left. \frac{d(\Delta\rho)}{dn} \right|_{n \rightarrow 0} = K_3 g(d) \rho(TT, d) \quad (43)$$

wobei wie in Gl. (42) die Temperungsabhängigkeit durch den Faktor $\rho(TT)$ gegeben wird.

Zur Prüfung der Gl. (41) bis (43) wurden für das System Ni/CO an einer Reihe von Filmen etwa gleicher Schichtdicke (ca. 200 Å), aber unterschiedlichen Temperungsgrades die Anfangssteigungen der Belegungskurven bei 77°K ermittelt. Zur Auswertung dienten die Meßkurven, die beispielsweise in den Abb. 13 und 14 dargestellt sind. Um den Einfluß der Schichtdicke zu eliminieren, wurde stets die Größe $d \cdot \frac{d(\Delta\rho)}{dn}$ bestimmt. Diese Größe ist in Abb. 16 in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur dargestellt. Man erkennt, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Einfluß der Temperungstemperatur auf die Widerstandserhöhung festzustellen ist. Dieses Ergebnis kann offensichtlich nur mit Hilfe der Gl. (41) beschrieben werden, während es im Widerspruch zu den Gl. (42) und (43) steht. Es ist deshalb als weitere wichtige Stütze für die Richtigkeit der bereits in den vorhergehenden Abschnitten erfolgreich angewendeten Deutung anzusehen, nach der die Widerstandserhöhung bei der Adsorption im wesentlichen auf eine zusätzliche Streuung der Leitungselektronen zurückzuführen ist.

Bei einer eingehenden Diskussion der Temperungsabhängigkeit darf nicht außer acht gelassen werden, daß die Nickelfilme im ungetemperten Zustand in der Oberfläche viele hochindizierte Netzebenen aufweisen, während mit steigender Temperung die Oberfläche zunehmend nach {111} ausgerichtet wird (vgl. Abschnitt 2.3). Auf Grund der Temperung wird also die Orientierung der Nickeloberfläche verändert. Bei einer starken Flächenspezifität der Adsorption des Kohlenmonoxids am Nickel wäre deshalb ein Einfluß der Temperungstemperatur auf die Stärke der Wechselwirkung zwischen Gas und Metallfilm und damit auf den Streuquerschnitt A in Gl. (41) denkbar. Die in Abb. 16 dargestellten Meßwerte geben jedoch keinen Hinweis auf einen solchen, stark ausgeprägten Effekt.

Aus Abb. 16 entnimmt man für die Anfangssteigung der Belegungskurven den Wert

$$d \cdot \left. \frac{d(\Delta\rho)}{dn} \right|_{n \rightarrow 0} = K_1 = 6,3 \cdot 10^{-28} \text{ } \Omega \text{cm}^4 \quad (44)$$

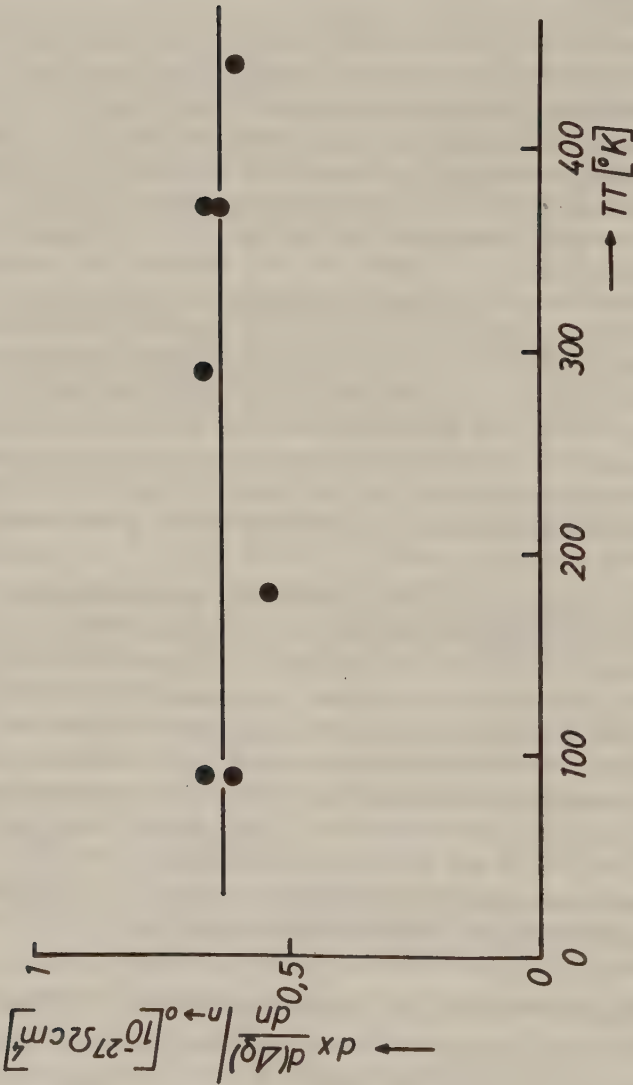


Abb. 16: Einfluß der Temperatur T auf die Anfangssteigung der Belegungskurven $d\left(\frac{\Delta Q}{dn}\right)_{n=0}$; $d \approx 200 \text{ \AA}$; $MT = 77^{\circ}\text{K}$

Besonders interessant ist ein Vergleich dieses Zahlenwertes mit entsprechenden, durch Einbau von Fremdatomen ins Innere des Metallgitters hervorgerufenen Widerstandsänderungen. Dabei empfiehlt es sich, $\Delta\rho$ mit Hilfe der Beziehung

$$c = \frac{n}{a} = \frac{1_{Nx}}{100} \quad (45)$$

auf Atomprozent x zugesetzter Fremdmolekeln zu beziehen, wie dies in der Literatur über verdünnte Legierungen üblich ist. Die Kombination der Gl. (30) und (45) liefert

$$\frac{\Delta\rho}{x} = \frac{1_{N \cdot K_1}}{100} \quad (46)$$

und bei Berücksichtigung der für Nickel bekannten Teilchendichte $1_N = 0,915 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ erhält man

$$\frac{\Delta\rho}{x} = 0,58 \text{ } \mu\Omega\text{cm/Molek.}\%CO \quad (47)$$

Man erkennt, daß diese Widerstandserhöhung den für Metall-Metall-Legierungen beobachteten Werten der Größenordnung $1 \text{ } \mu\Omega\text{cm}^{83}$ durchaus entspricht, was als weiterer Hinweis auf die Richtigkeit der hier gegebenen Deutung anzusehen ist.

3.2.3 Der Einfluß der Meßtemperatur

Nach der Matthiessenschen Regel¹⁸ setzt sich der Filmwiderstand additiv aus zwei Anteilen zusammen. Der eine rührt von den thermischen Gitterschwingungen her und hängt deshalb von der Meßtemperatur ab, während der andere, der sogenannte Restwiderstand, von der Streuung der Leitungselektronen an Gitterfehlern und Fremdatomen verursacht und als temperaturunabhängig angenommen wird. In Übereinstimmung damit sollte die durch die adsorbierten Teilchen hervorgerufene Streuung der Leitungselektronen keine merkliche Temperaturabhängigkeit zeigen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie die in Tabelle 3 eingetragenen, für das System Ni/CO gewonnenen Meßwerte erkennen lassen. Dieses System ist für eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit besonders geeignet, da sich das Kohlenmonoxid sowohl bei 77°K als auch bei 273°K auf den Nickelfilmen chemisorbieren läßt. Man erkennt an Hand der Tabelle, daß die Widerstandserhöhung nach der Adsorption bei 273°K um den Faktor 2,5

höher liegt als bei 77°K. Ähnliche Resultate erhielten bereits früher Wedler und Fouad an Nickelfilmen, die bei 343°K getempert worden waren²².

Tab. 3: Abhängigkeit der Widerstandserhöhung durch Gasadsorption von der Meßtemperatur für das System Ni/CO

MT[°K]	TT[°K]	d ⁰ [Å]	d·d(Δρ)/dn[10 ⁻²⁷ Ωcm ⁴]
77	290	220	6,5
273	290	250	17

Interessanterweise steht dieser Befund wiederum in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die durch Zulegieren von Fremdatomen ins Innere eines Metallgitters gefunden wurden. Denn die durch die Legierungsbildung hervorgerufenen Zusatzwiderstände weisen ebenfalls einen positiven Widerstandstemperaturkoeffizienten auf, der der hier beobachteten Temperaturabhängigkeit größenordnungsmäßig durchaus entspricht⁸⁹.

3.3 Der Gesamtverlauf der Kurven Δρ = f(n)

Dehnt man die Diskussion auf höhere Belegungen aus, so läßt sich auch in diesem Fall die Widerstandserhöhung beschreiben, wenn man wie oben von der Annahme ausgeht, daß die adsorbierten Molekeln in ähnlicher Weise wie Fremdatome im Inneren des Metalls als Streuzentren wirken. Der Restwiderstand ρ_r von ungeordneten binären Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung gehorcht in vielen Fällen mit guter Näherung der sogenannten Nordheim-Regel

$$\rho_r \sim x(1-x) \quad (48)$$

deren theoretische Ableitung sich zum Beispiel bei Ziman⁹⁰ findet. x bedeutet dabei den Molenbruch des einen Legierungspartners, (1-x) den des anderen. Gl. (48) sollte unmittelbar auf die hier beschriebenen Adsorptionsprobleme angewandt werden können, wenn man den Molenbruch gemäß

$$\Delta\rho \sim n(B-n) \quad (49)$$

durch die Belegung n ersetzt, wobei wegen der Gültigkeit der Gl. (29) B eine mit der Schichtdicke zunehmende Konstante darstellt.

Zur Prüfung der Fragen, inwieweit Gl. (49) die Belegungsabhängigkeit der Widerstandserhöhung im System Ni/CO richtig wiedergibt, sind in Abb. 17 die Meßpunkte aus Abb. 13b in der Auftragung $\frac{\Delta\rho}{n}$ gegen n dargestellt. In dieser Auftragung sollten gemäß

$$\frac{\Delta\rho}{n} \sim (B-n) \quad (50)$$

alle Punkte auf einer Geraden liegen. Man erkennt, daß dies für die untersuchte Temperungstemperatur ($T_T = 373^\circ\text{K}$) tatsächlich beobachtet wird.

Für ungetemperte Filme (Abb. 13a) findet man dagegen gewisse Abweichungen gegenüber dem durch Gl. (48) gegebenen Zusammenhang. Diese Diskrepanzen sollten jedoch nicht überbewertet werden, da bei der Ni/CO-Bindung insbesondere d-Elektronen des Nickels beteiligt sind und deshalb auch Änderungen der s-d-Streuung das Widerstandsverhalten der Filme beeinflussen. Über ähnliche Effekte bei Legierungen mit Übergangsmetallen wird in der Literatur berichtet⁹⁰.

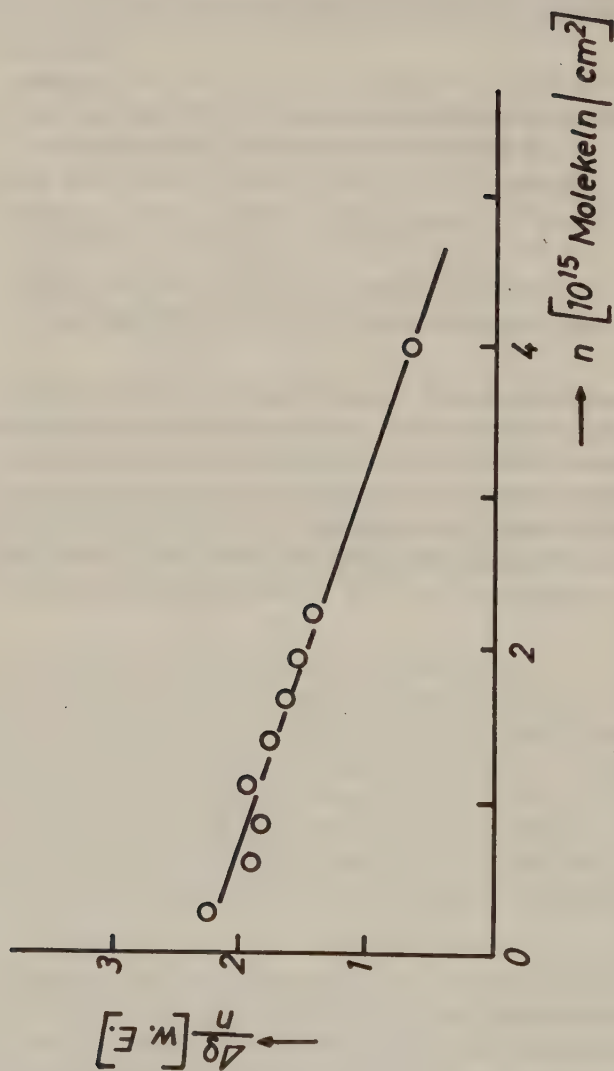


Abb. 17: Belegungsabhängigkeit der Widerstandserhöhung im System Ni/CO für $T = 373^\circ \text{K}$. Meßpunkte wie in Abb. 13b. Auftragung zur Prüfung der Gl. (50)

4. Vergleich mit Literaturdaten

=====

Im Rahmen des experimentellen Teils dieser Arbeit wurde keine systematische Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit der Adsorptionserscheinungen durchgeführt. In der Literatur finden sich jedoch mehrere Veröffentlichungen der Suhrmannschen Schule, die den Einfluß der Filmdicke auf die Widerstandsänderung behandeln. Zur Messung dienten dabei sowohl Systeme mit schwächerer Adsorptionsbindung (Ni/N_2 ⁹¹ und Cu/CO ^{45,26}) als auch Systeme mit typischen Chemisorptionseigenschaften (Ni/CO ^{22,92} und Ni/H_2 ^{93,94}).

Interessant ist es nun zunächst, die in den zitierten Arbeiten gemessene Schichtdickenabhängigkeit der maximalen Widerstandserhöhung mit der nach Gl. (22) berechneten zu vergleichen. Auf diese Weise kann die Gültigkeit der Gl. (22) und damit die Anwendbarkeit der Streutheorie nochmals nachgeprüft werden. Zweckmäßigerweise trägt man die maximale Widerstandserhöhung $\Delta\rho_{\text{max}}$ in doppelt logarithmischer Darstellung gegen die Schichtdicke d auf, da dann gemäß Gl. (22) die Meßpunkte auf einer Geraden mit der Steigung minus eins liegen sollten. Diese Auftragung zeigt Abb. 18 für das System Ni/N_2 ($\text{MT} = 77^\circ\text{K}$)⁹¹, Abb. 19 für das System Cu/CO ($\text{MT} = 77^\circ\text{K}$)⁴⁵, Abb. 20 für das System Ni/CO (geschlossene Zeichen $\text{MT} = 77^\circ\text{K}$, offene Zeichen $\text{MT} = 273^\circ\text{K}$)^{22,92} und Abb. 21 für das System Ni/H_2 (geschlossene Zeichen $\text{MT} = 77^\circ\text{K}$, offene Zeichen $\text{MT} = 273^\circ\text{K}$)⁸⁵.

In die Abbildungen sind zusätzlich jeweils Geraden mit der Steigung minus eins eingetragen. Man erkennt, daß für alle untersuchten Systeme sich die Meßpunkte gut dem Geradenverlauf anpassen, das heißt der durch Gl. (22) gegebene Zusammenhang wird bezüglich der Schichtdickenabhängigkeit experimentell bestätigt.

Dabei wurden die Geometriefaktoren F der von den einzelnen Autoren verwendeten Meßzellen mit Hilfe des im Abschnitt 3.1 beschriebenen Eichverfahrens aus den Widerstandswerten der ungetemperten Nickelfilme bestimmt. Diese Werte sind, bezogen auf den unter der Annahme einer reinen Zylindersymmetrie berechneten Geometriefaktor F_z ¹⁹, in Tab. 4, Spalte 3, eingetragen. Die Spalten 4 und 5 enthalten die Temperaturen, bei denen die Filme getempert bzw. untersucht worden waren, und Spalte 6 dann die

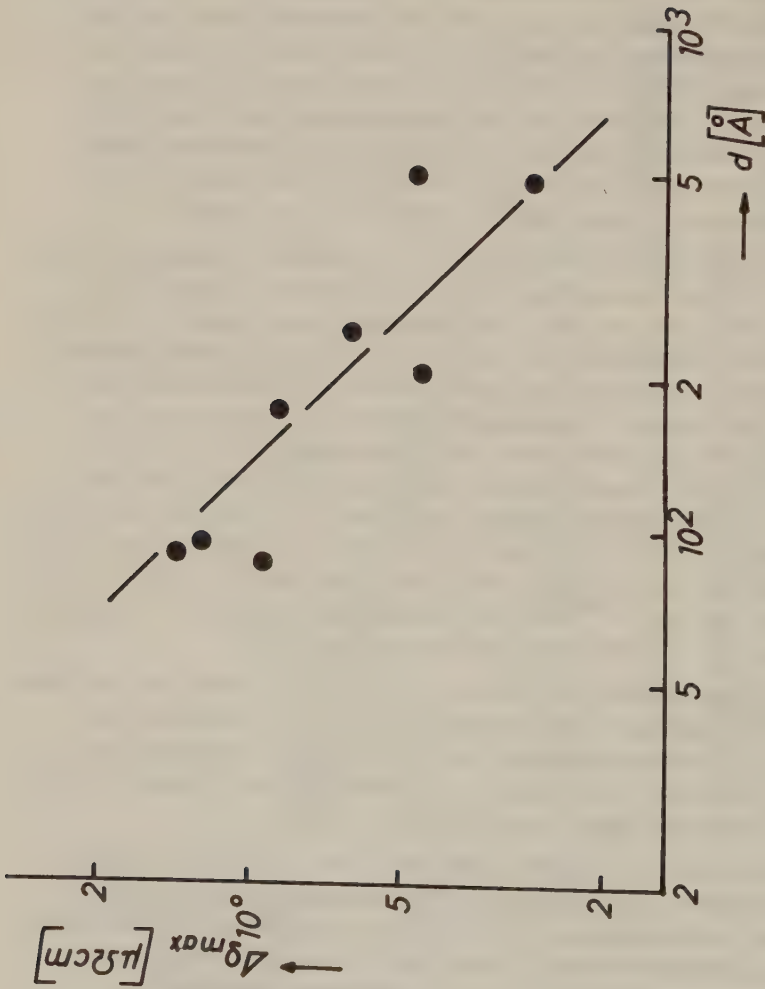


Abb. 18: Abhängigkeit der maximalen Widerstandserhöhung $\Delta \rho_{\max}$ von der Schichtdicke d für das System Ni/N₂. $M_T = 77^\circ\text{K}$. $T_T = 293^\circ\text{K}$. Meßpunkte nach⁹¹.
 — Geraden mit der Steigung minus eins zur Prüfung der Gl. (22)

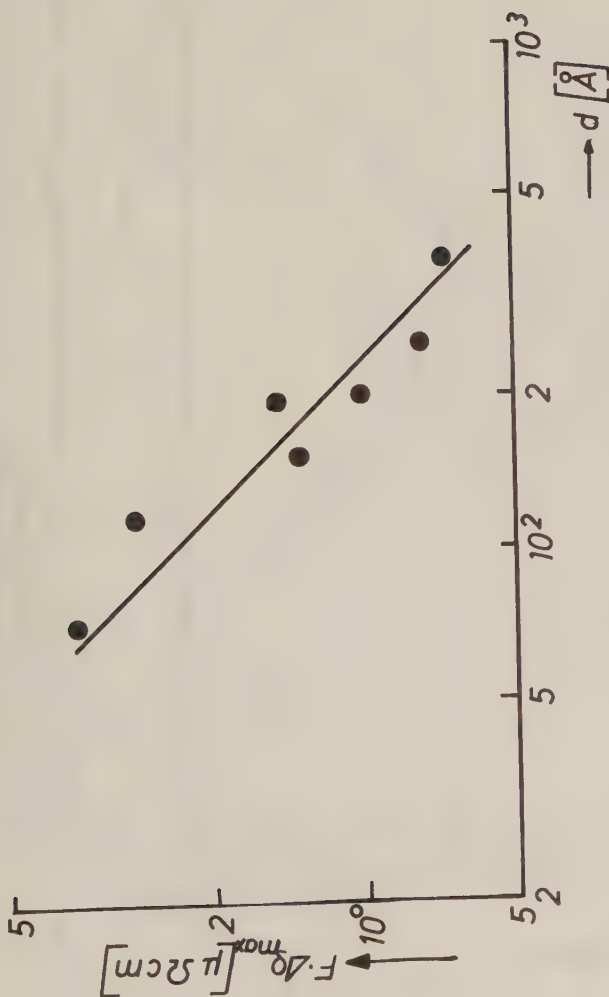


Abb. 19: Abhängigkeit der maximalen Widerstandserhöhung $F \cdot \Delta \rho_{\max}$ von der Schichtdicke d für das System Cu/CO; $M_T = 77^\circ \text{K}$; $T_T = 343^\circ \text{K}$; Meßpunkte nach ⁴⁵

— Gerade mit der Steigung minus eins zur Prüfung der Gl. (22)

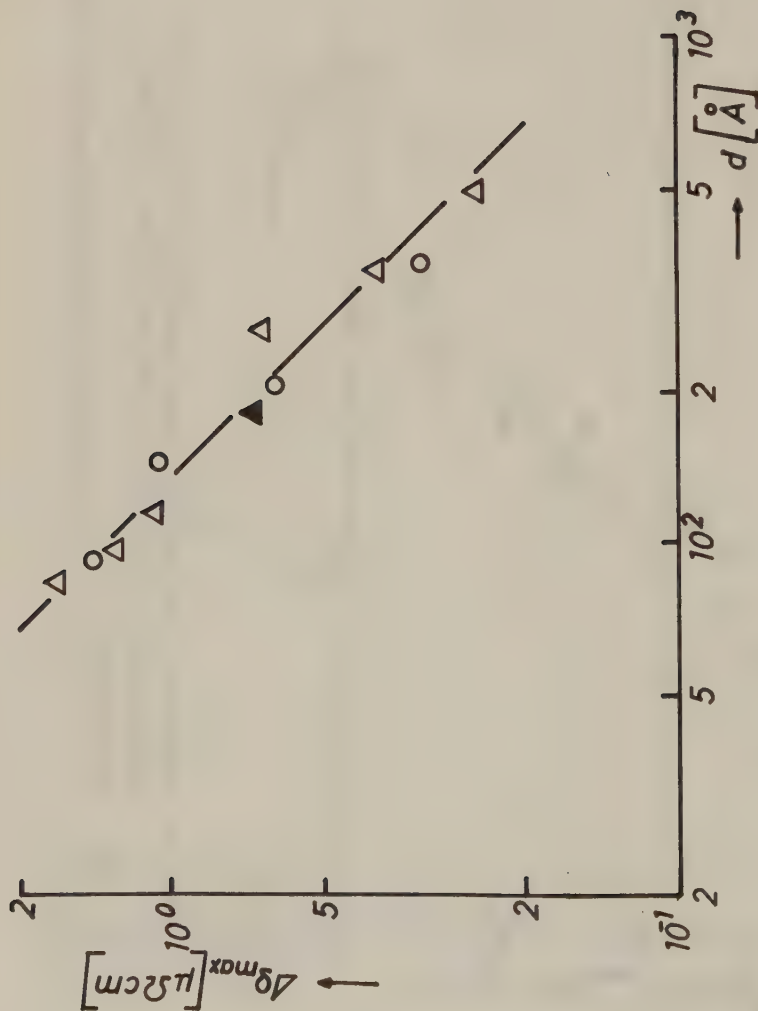


Abb. 20: Abhängigkeit der maximalen Widerstandserhöhung $\Delta \rho_{max}$ von der Schichtdicke d für das System Ni/CO

▲ MT = 77°K (diese Arbeit)⁹²
 △ MT = 273°K, Meßpunkte nach²²
 ○ MT = 273°K, Meßpunkte nach²²
 — Gerade mit der Steigung minus eins zur Prüfung der Gl. (22)

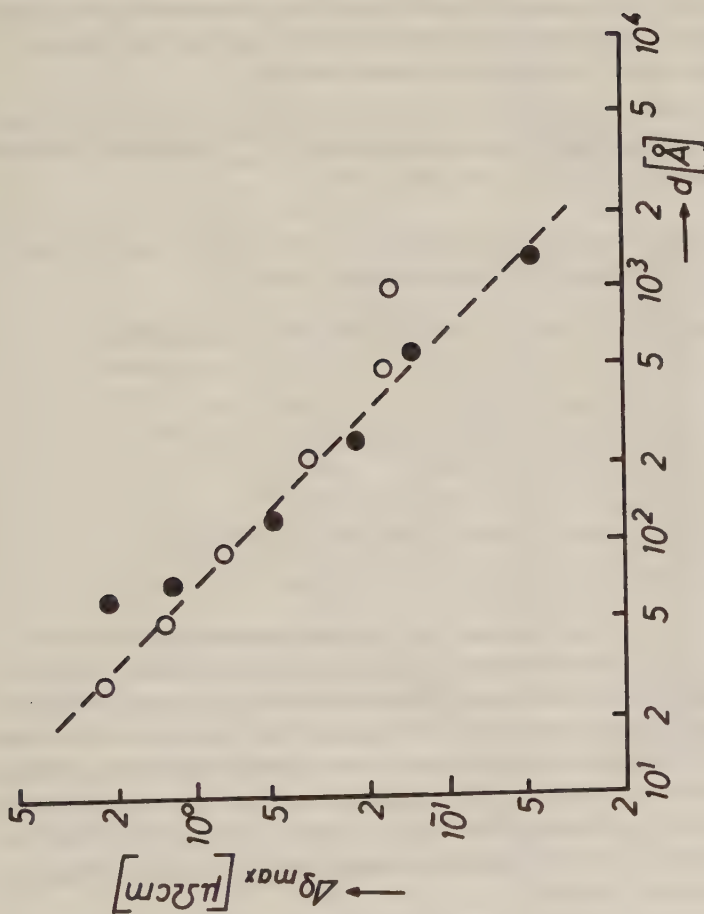


Abb. 21: Abhängigkeit der maximalen Widerstandserhöhung $\Delta \rho_{\max}$ von der Schichtdicke d für das System Ni/H₂
 $T_T = 273^\circ\text{K}$ (o) bzw. 343°K ; Meßpunkte nach⁸⁵
 MT = 77°K (•) Gerade mit Steigung minus eins zur Prüfung der Gl.(22)
 ----- Gerade mit Steigung minus eins zur Prüfung der Gl.(22)

$\Delta\rho_{\max}$ -Werte, die sich aus den Geraden in den Abb. 18, 20 und 21 für $d = 100 \text{ \AA}$ ergeben. Es zeigt sich, daß für die Systeme Ni/N₂ und Ni/CO die maximale Widerstandserhöhung wiederum dem theoretischen Wert $\Delta\rho_{\max} = 1,4 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$ (vgl. Tab. 2) etwa entspricht, dagegen liegen im Fall der Wasserstoffadsorption die gemessenen Werte etwa um den Faktor 2 tiefer. In keinem Fall wird aber der als maximal möglich berechnete Wert merklich überschritten.

Sowohl beim System Ni/CO als auch beim System Ni/H₂ bestätigt sich, daß die maximale Widerstandsänderung $\Delta\rho_{\max}$ unabhängig von der Meßtemperatur ist (Abb. 20 bzw. Abb. 21).

Tab. 4: Maximale Widerstandserhöhung für $100 \text{ \AA}$ dicke Nickelfilme bei der Adsorption verschiedener Gase

System	Autor Zitat	F/F _z	TT[°K]	MT[°K]	$\Delta\rho_{\max}$ [$\mu\Omega\text{cm}$]
Ni/N ₂	91	1,2	290	77	1,45
Ni/CO	Tab.2	2,0	373	77	1,25
Ni/CO	22,92	1,5	343	273	1,35
Ni/H ₂	85	1,0	343	77	0,7
Ni/H ₂	85	1,0	343	273	0,7

Dehnt man die Betrachtung auf die Anfangssteigung der Belegungskurven aus, so beobachtet man auch bei den genannten Systemen stets die für kleine Belegungen charakteristische Proportionalität zwischen Widerstandserhöhung und Belegung. Von besonderem Interesse ist dann ein Vergleich der nach den verschiedenen Modellen berechneten Schichtdickenabhängigkeit der Anfangssteigung (vgl. Abschnitt 3.2.1) mit den experimentellen Werten. Auf diese Weise gelingt es, die Anwendbarkeit der Streutheorie noch einmal auf einem völlig anderen Wege nachzuprüfen.

Das Verfahren soll am Beispiel der für das System Ni/CO bei Raumtemperatur gewonnenen Meßpunkte^{22,92} erläutert werden. Zunächst sind in Abb. 22 die aus den Belegungskurven ermittelten Quotienten $\frac{d(\Delta\rho/\rho)}{dn}$ gegen die reziproke Schichtdicke $1/d$ aufgetragen. Die Ab-

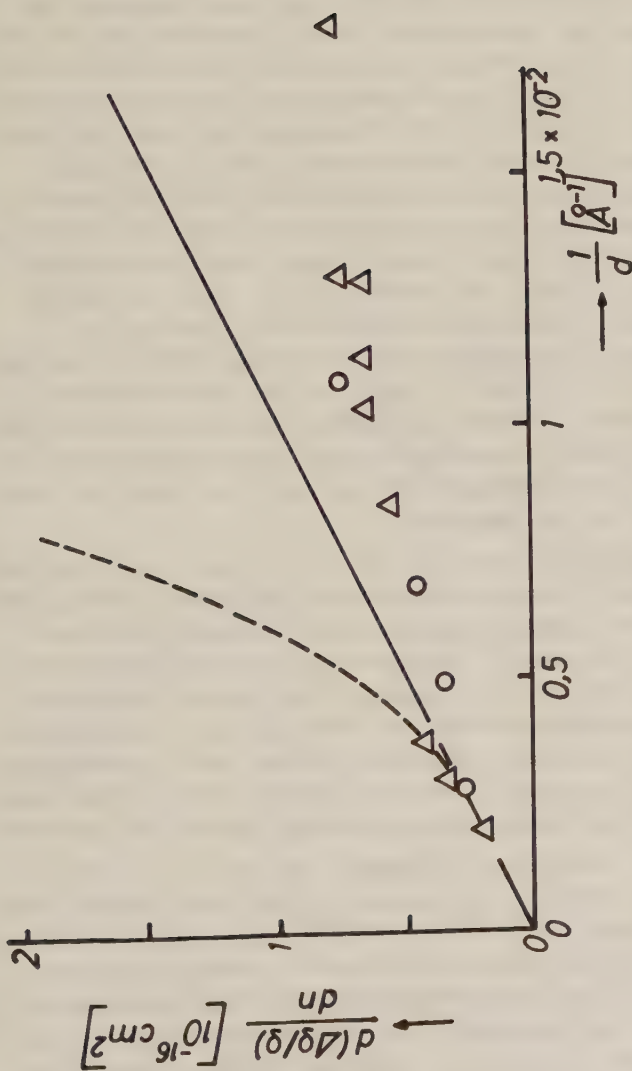


Abb. 22: Einfluß der Schichtdicke auf die relative Widerstandserhöhung aufgedampfter Nickelfilme bei CO-Belegung
 $M_T = 273^\circ \text{K}$; $T_T = 343^\circ \text{K}$
 Δ Meßpunkte nach 22 $\circ$ Meßpunkte nach 22
 ————— berechnet nach Gl. (42) (Suhrmannsches Modell)
 ----- berechnet nach Gl. (43) (Sachtlersches Modell)

bildung enthält darüber hinaus zwei theoretische Kurven, die unter der Annahme einer Änderung der Zahl der freien Elektronen (durchgezogene Kurve, berechnet nach Gl. (36)) bzw. einer Änderung der effektiven Schichtdicke (gestrichelte Kurve, berechnet nach Gl.(40)) ermittelt wurden. Dabei erfolgte die Anpassung der zunächst unbekannten Konstanten K_2 und K_3 an die experimentellen Werte für hohe Schichtdicken ($d = 500 \text{ \AA}$). Die Abbildung zeigt sehr deutlich, daß die Meßpunkte durch keine der beiden Kurven auch nur annähernd richtig wiedergegeben werden. Zu entsprechenden Schlußfolgerungen bezüglich der der Gl. (36) zugrunde liegenden Annahme einer Änderung der Zahl der freien Elektronen gelangten auch schon andere Autoren^{22,92}. Die Abb. 23 dient der Prüfung der Gl. (41). Es ist $\frac{d\rho}{dn}$ gegen d aufgetragen. Dabei wurde sowohl für die Abszisse als auch für die Ordinate ein logarithmischer Maßstab gewählt. Die Meßpunkte entsprechen den in Abb. 22 dargestellten. Bei Gültigkeit der Gl. (41) sollten in dieser Darstellung alle Meßpunkte auf einer Geraden mit der Steigung minus eins liegen. Eine solche Gerade ist zusätzlich in Abb. 23 eingetragen. Man erkennt, daß sich alle Meßpunkte dieser Geraden gut anpassen.

Ähnliche Ergebnisse erhält man für die Systeme Ni/N_2 (Abb. 24)⁹¹ und Cu/CO (Abb. 25)⁴⁵. Für das System Ni/H_2 wurde dies bereits vor mehr als zehn Jahren nachgewiesen, wenn auch eine befriedigende Deutung damals nicht gelang⁹³. Dieser experimentelle Befund bestätigt noch einmal, daß nur der Streuansatz den bisher untersuchten Einfluß der Herstellungsparameter der Filme auf die Widerstandserhöhung zufriedenstellend zu beschreiben vermag. Damit erweist sich dieser Ansatz als einziges Hilfsmittel zur widerspruchsfreien Deutung der elektrischen Wechselwirkung zwischen Adsorpt und Adsorbens.

Bezüglich der Temperungsabhängigkeit der Adsorptionseffekte findet man in der Literatur nur wenige Arbeiten; hier wurden bisher lediglich die Systeme Ni/H_2 ⁹⁵ und Au/CO ⁴⁶ eingehender untersucht. Die der Abb. 16 entsprechenden Abb. 26 und 27 zeigen die für diese Systeme bei unterschiedlichen Temperaturtemperaturen ermittelten Anfangssteigungen der Belegungskurven. In Übereinstimmung mit dem für Ni/CO erhaltenen Befund (vgl. Abschnitt 3.2.2) beobachtet man auch bei der Wasserstoffadsorption am Nickel keinen merklichen

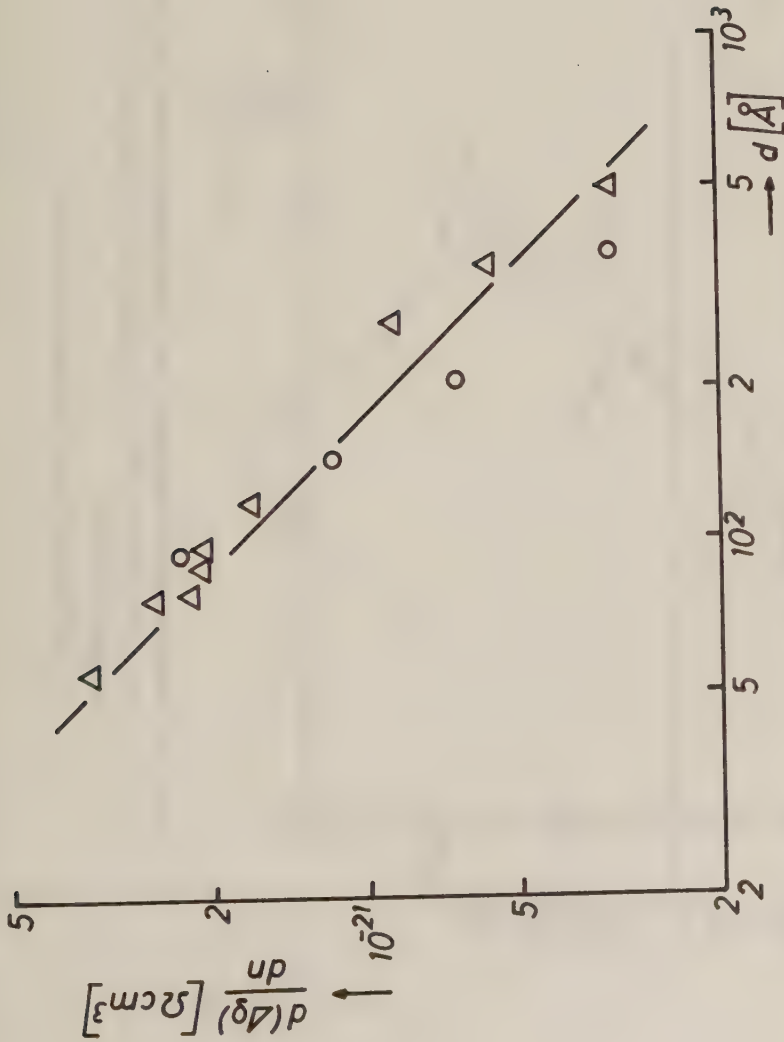


Abb. 23: Einfluß der Schichtdicke auf die Widerstandserhöhung aufgedampfter Nickelfilme bei CO-Belegung. Auftragung zur Prüfung der Gl. (41) (Streutheorie). Messpunkte wie in Abb. 22.
 ——— Gerade mit Steigung minus eins

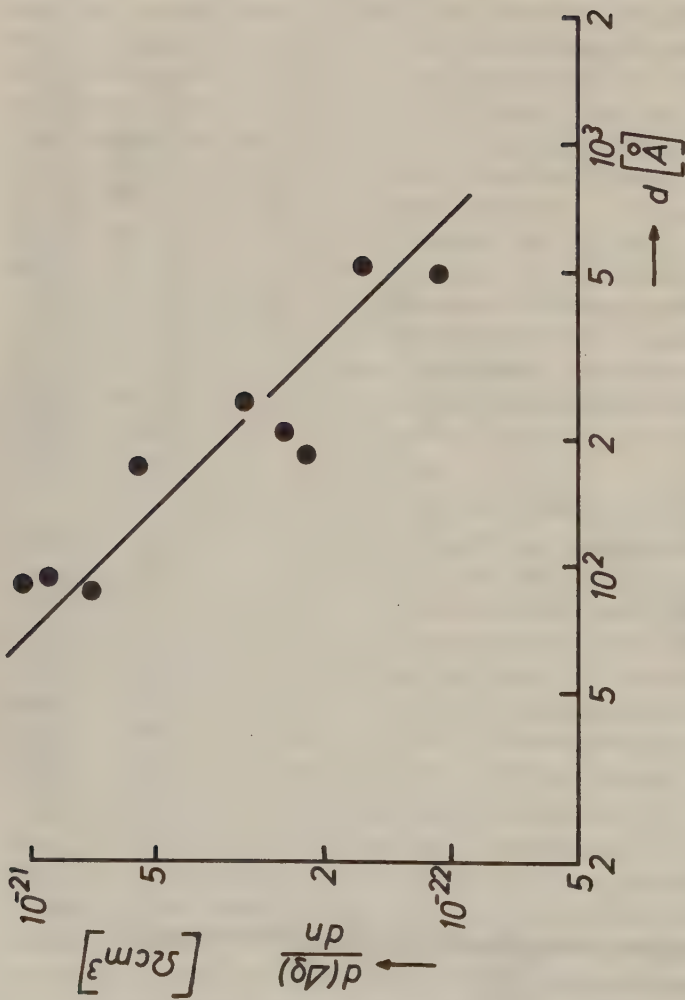


Abb. 24: Schichtdickenabhängigkeit der Widerstandserhöhung im System Ni/N_2
 $\text{MT} = 77^\circ\text{K}$; $\text{TT} = 290^\circ\text{K}$; Auftragung zur Prüfung der Gl. (41);
 Messpunkte nach⁹¹

— Gerade mit der Steigung minus eins

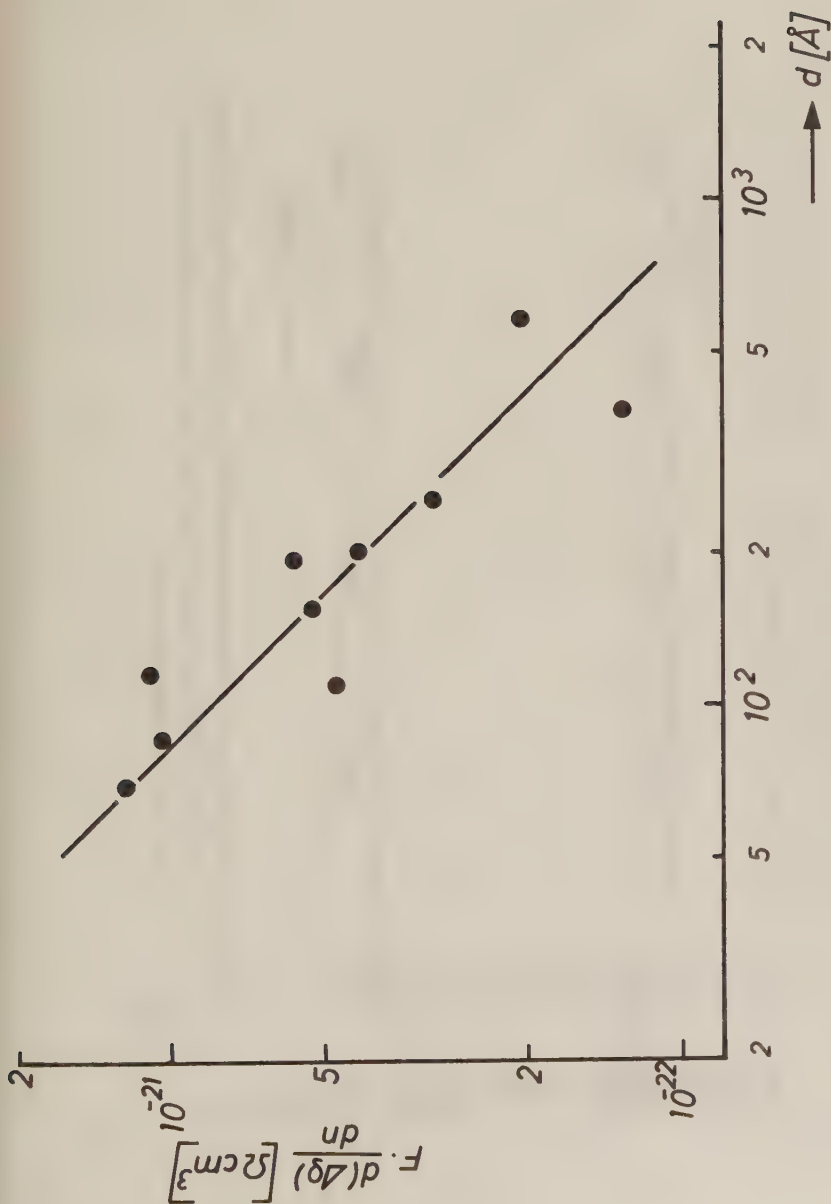


Abb. 25: Schichtdickenabhängigkeit der Widerstandserhöhung im System Cu/CO
 $M_T = 77^\circ\text{K}$; $T_T = 343^\circ\text{K}$; Auftragung zur Prüfung der Gl. (41); Meß-
 punkte nach ⁴⁵
 ——— Gerade mit der Steigung minus eins

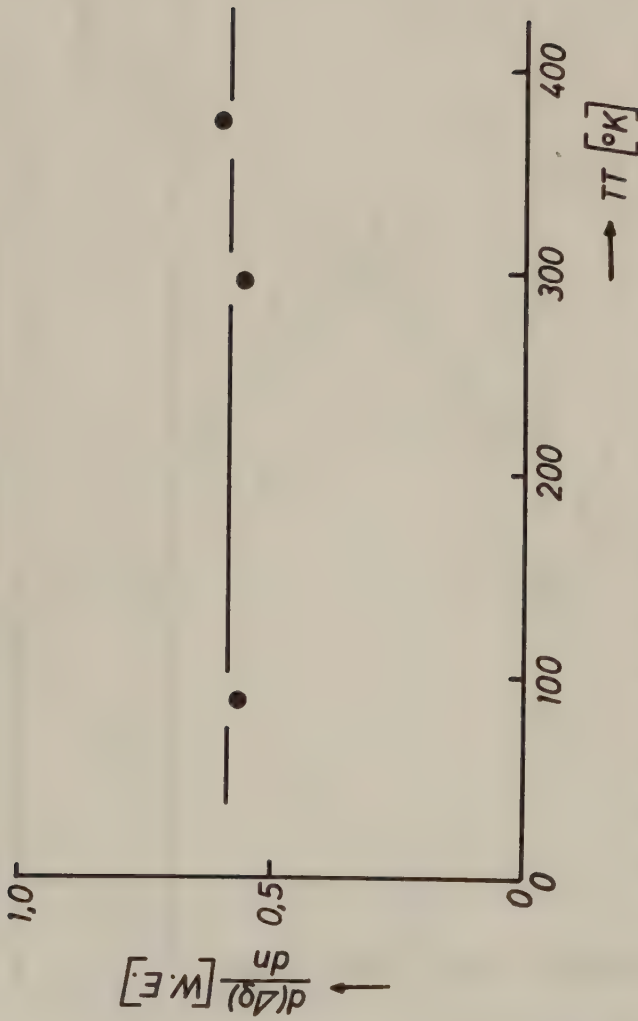


Abb. 26: Einfluß der Temperatur auf die Widerstandserhöhung
ca. 100 Å dicker Nickelfilme bei der Wasserstoffadsorption
 $M_T = 77^\circ\text{K}$; Meßwerte nach⁹⁵

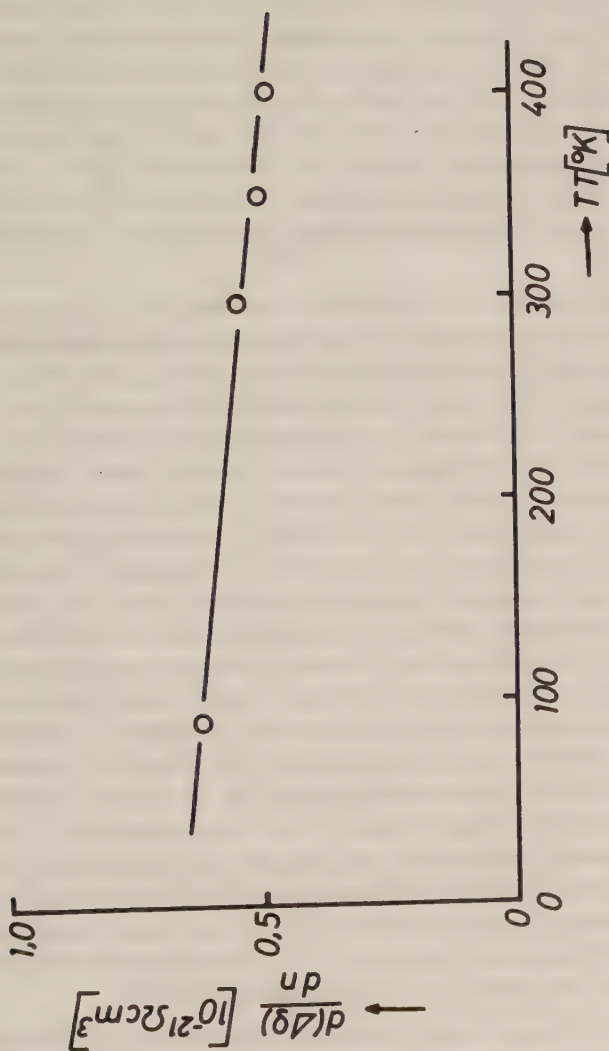


Abb. 27: Einfluß der Temperungstemperatur auf die Widerstandserhöhung eines 294 Å dicken Goldfilms bei Kohlenmonoxidadsorption.
MT = 77°K; Meßwerte nach ⁴⁶.

Einfluß der Temperungstemperatur. Im Gegensatz dazu nimmt die Widerstandserhöhung bei der Adsorption des Kohlenmonoxids an Goldfilmen mit zunehmender Temperungstemperatur leicht ab. Diese Abnahme läßt sich nicht auf eine Streuung der einzelnen Meßwerte zurückführen, da wegen der bei Raumtemperatur erfolgenden Desorption des Kohlenmonoxids alle Messungen am gleichen Goldfilm durchgeführt werden konnten und deshalb die in das Ergebnis quadratisch eingehende Schichtdicke d (s. Gl. (23) und (41)) während der Messung unverändert bleibt. Eine gesicherte Deutung der Abnahme der $\frac{d(\Delta\rho)}{dn}$ - Werte kann noch nicht gegeben werden, doch wäre ein Einfluß der mit steigender Temperung zunehmenden Ausrichtung der einzelnen Kristallite nach $\{111\}$ möglich.

Während die Analyse der Temperungs- und Schichtdickenabhängigkeit der Widerstandserhöhung wegen des Fehlens ausreichender Meßreihen nur auf wenige Systeme begrenzt werden mußte, gilt diese Einschränkung bei der Diskussion der Belegungsabhängigkeit der Widerstandserhöhung nicht mehr. Von den verschiedenen Arbeitsgruppen³⁻¹¹ wurde auf diesem Gebiet in den letzten Jahren umfangreiches Versuchsmaterial publiziert. Einige typische Belegungskurven der Systeme Ni/H_2 ; Ni/CO ($MT = 273^\circ K$); Ni/N_2 ; Cu/CO und Au/CO sind in Abb. 28 bis 32 dargestellt. Die einzelnen Meßpunkte wurden durch gestrichelte Kurven verbunden. Zusätzlich sind in einen Teil der Abbildungen durchgezogene Parabeln eingetragen, um die Anwendbarkeit der Gl. (49) zu prüfen. Die für die Berechnung benötigten charakteristischen Konstanten der Parabeln wurden dabei aus einer der Abb. 17 entsprechenden Geradendarstellung abgelesen. Wiederum zeigt sich, daß sich mit Hilfe der der Gl. (49) zugrunde liegenden Arbeitshypothese die Belegungsabhängigkeit des am Nickel verhältnismäßig fest gebundenen Wasserstoffs¹² bzw. Kohlenmonoxids²² gut erklären läßt. Dagegen beobachtet man für den am Nickel schwächer gebundenen Stickstoff⁹¹ und für die Systeme Cu/CO ⁴⁵ und Au/CO ⁴⁶ - bei diesen Systemen ist eine Desorption bereits durch Erwärmen des Films auf Raumtemperatur möglich - charakteristische Abweichungen der Meßwerte vom parabolischen Kurvenverlauf.

Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die für das System Ni/N_2 gewonnenen Ergebnisse (Abb. 30). Hier beobachtet man

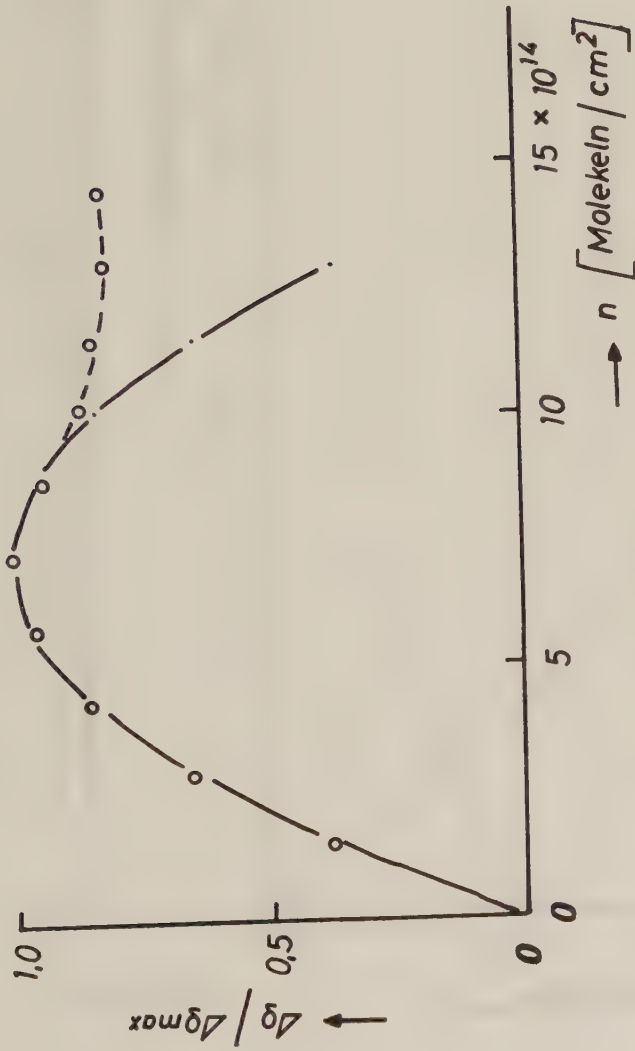


Abb. 28: Belegungsabhängigkeit der Widerstandserhöhung für das System Ni/H₂; MT = 77°K; Messpunkte nach¹². — Parabel berechnet nach Gl. (50).

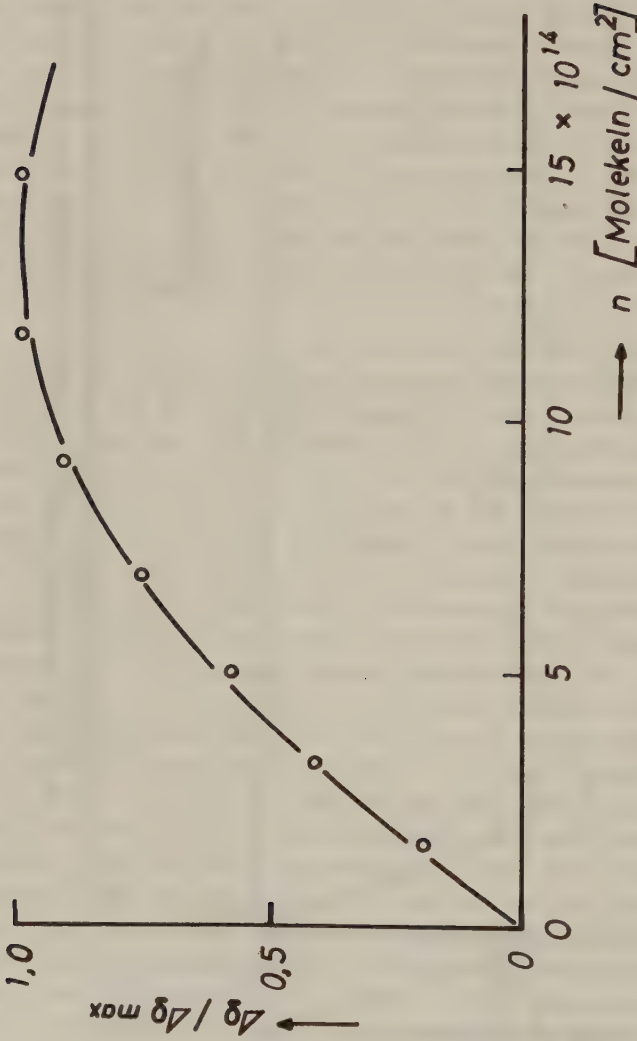


Abb. 29: Belegungsabhängigkeit der Widerstandserhöhung für das System Ni/CO;
 $M_T = 273^\circ\text{K}$; Meßpunkte nach ⁹². — Parabel berechnet nach Gl. (50).

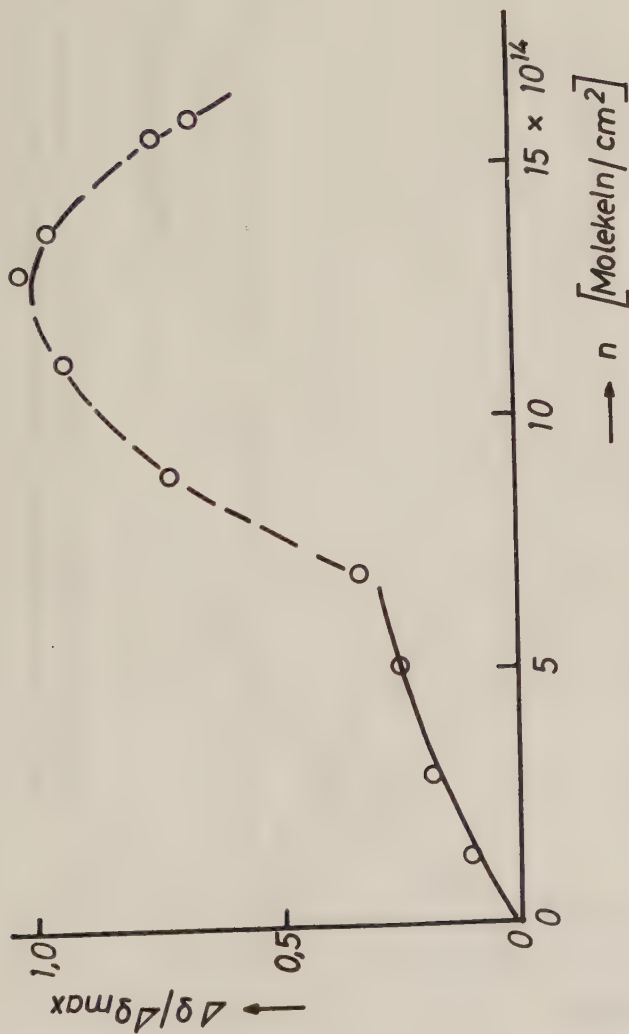


Abb. 30: Belegungsabhängigkeit der Widerstandserhöhung für das System N_1/N_2 ; $\text{MT} = 77^\circ\text{K}$; Meßpunkte nach⁹¹. — Parabel berechnet nach Gl. (50).

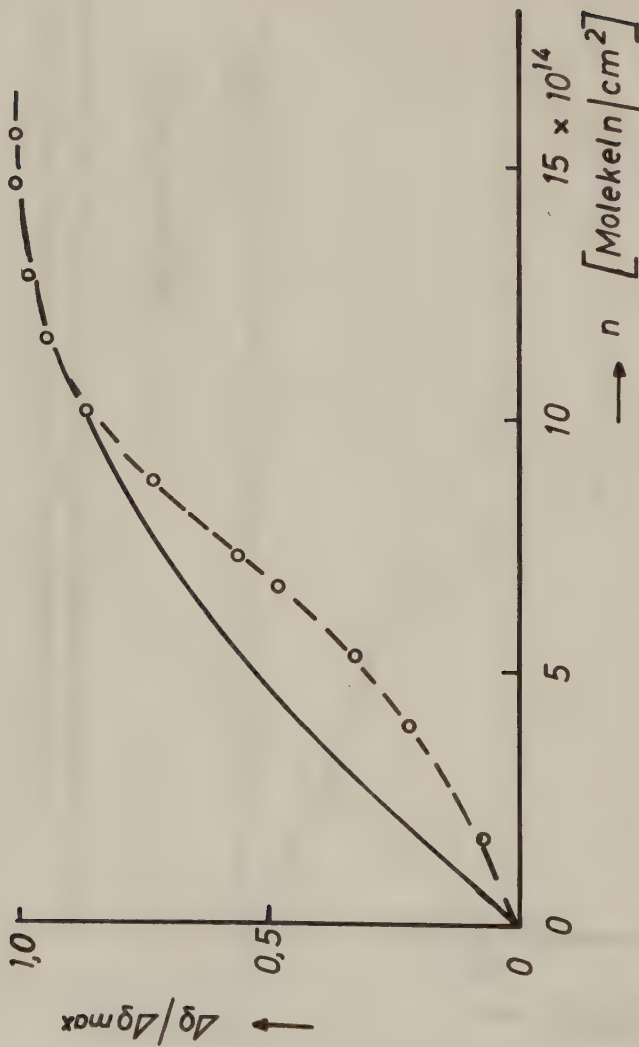


Abb. 31: Belegungsabhängigkeit der Widerstandserhöhung für das System Cu/CO;
 $MT = 77^\circ K$; Messpunkte nach ⁴⁵ — Parabel berechnet nach Gl. (50)

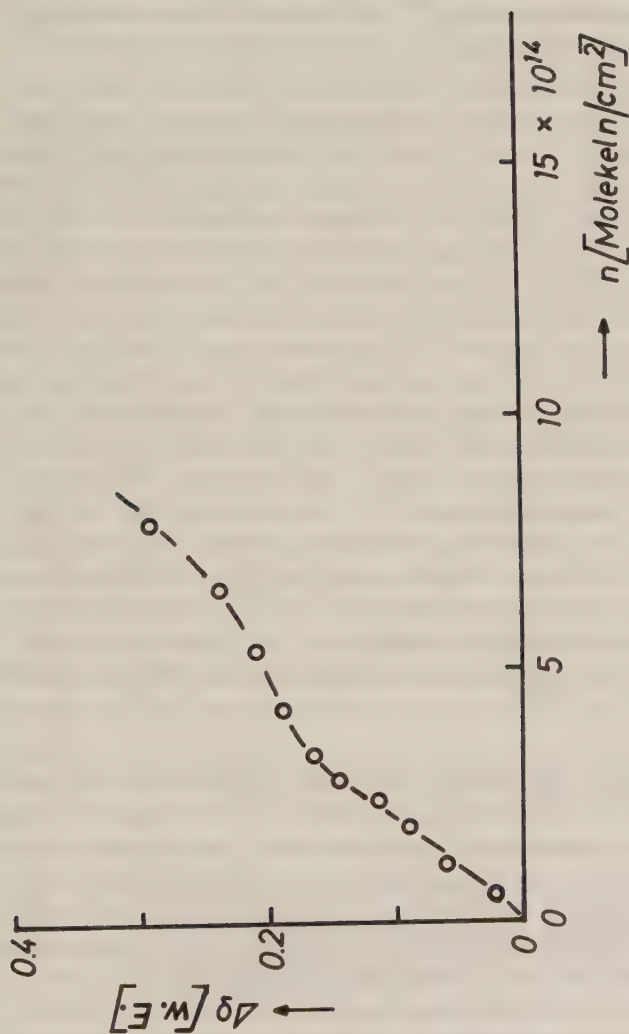


Abb. 32: Belegungsabhängigkeit der Widerstandserhöhung für das System Au/CO;
 $M_T = 77^\circ\text{K}$; Messpunkte nach ⁴⁶

bei etwa halbmonomelekularer Belegung ein charakteristisches Abknicken der Belegungskurven. Das Abknicken könnte, ebenfalls in Analogie zur Legierungsbildung⁴⁴, auf eine bei dieser Belegung besonders ausgeprägte Ordnung der Adsorptionsphase hindeuten.

Die geschilderten Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß das Ausmaß der elektronischen Wechselwirkung zwischen Metallfilm und adsorbiertem Gas von der Stärke der Adsorptionsbindung abhängig ist. Abschließend soll deshalb geprüft werden, ob und inwieweit sich eine unmittelbare Beziehung zwischen der differentiellen Widerstandserhöhung $\frac{d(\Delta\rho)}{dn}$ und der differentiellen Adsorptionswärme ΔU nachweisen läßt. In Abb. 33 sind zunächst die Widerstandserhöhungen eingetragen, die für die CO-Adsorption an einigen Metallen der vierten Periode beobachtet wurden⁹⁶. Die Meßwerte sind für einen Vergleich besonders geeignet, da sie mit Hilfe ein und derselben Meßzelle bestimmt wurden, so daß ein Einfluß des Geometriefaktors auf die Ergebnisse ausgeschlossen werden kann. Weiterhin enthält die Abb. 33 die Adsorptionswärmen, die in der Literatur für kleine Bedeckungsgrade angegeben werden⁹⁷⁻⁹⁹. Man erkennt, daß für die Übergangsmetalle Ni und Fe die Widerstandserhöhung besonders große Werte annimmt. Bei diesen Metallen wird das CO auf der Filmoberfläche gleichzeitig mit verhältnismäßig hohen Adsorptionswärmen chemisorbiert. Offensichtlich beruht also die Größe sowohl der Widerstandserhöhung als auch der Adsorptionswärme auf der starken Wechselwirkung der CO-Elektronen mit den d-Lücken der Übergangsmetalle¹⁰⁰⁻¹⁰².

Untersucht man Kupferfilme, bei denen die d-Lücken weitgehend aufgefüllt sind¹⁰³, so beobachtet man bei der CO-Adsorption eine geringere Widerstandserhöhung. Außerdem weist die kleinere Adsorptionswärme darauf hin, daß das Gas an der Kupferoberfläche nur schwach sorbiert wird. Geht man zu Zinkfilmen über, so ist auch eine Physisorption des Kohlenmonoxids an den Zinkoberflächen nicht mehr nachweisbar. Bei der CO-Adsorption scheint sich also ein Zusammenhang zwischen der Widerstandserhöhung und der durch die Adsorptionswärme charakterisierten Stärke der Bindung zu bestätigen.

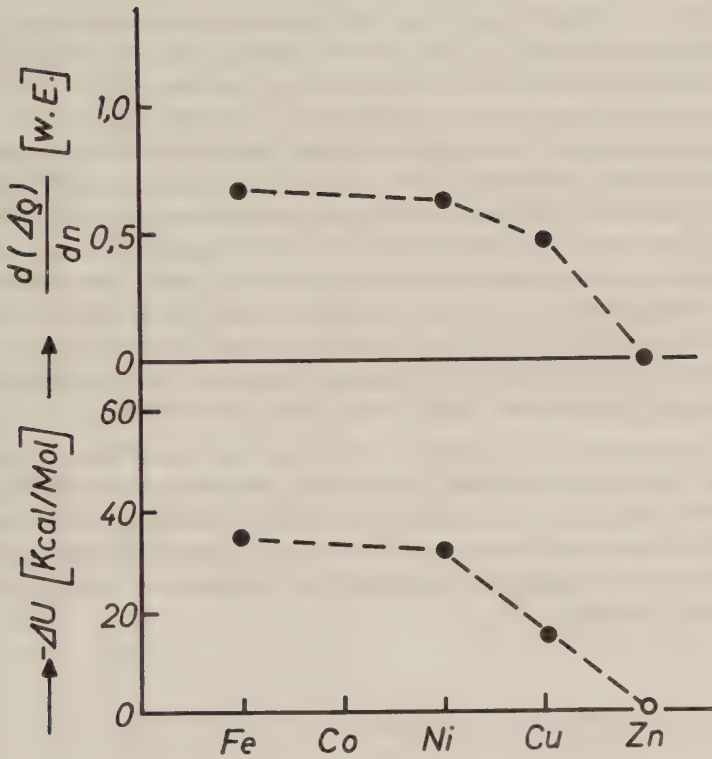


Abb. 33: Widerstandserhöhung $\frac{d(\Delta g)}{dn}$ und Adsorptionswärme ΔU bei der Kohlenmonoxidadsorption an Metallen der vierten Periode in Abhängigkeit von der Stellung im Periodensystem

Ähnliche Ergebnisse erhält man, wenn man die Wasserstoffsorption an Metallen der vierten Periode untersucht. In Abb. 34 sind die Widerstandswerte, die einer Arbeit von Herrmann¹⁰⁴ entnommen wurden, sowie die in der Literatur genannten Adsorptionswärmen¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ in Abhängigkeit von der Stellung der Metalle im Periodensystem dargestellt. Wie bereits im Fall der Kohlenmonoxidadsorption findet man auch hier einen Abfall der Δp - und ΔU -Werte mit steigender Ordnungszahl. Auffällig ist, daß für das System Co/H_2 eine sehr große Widerstandsänderung beobachtet wird, während die entsprechende Adsorptionswärme mit $\Delta U = 24 \text{ kcal/mol}$ recht tief liegt. Der genannte ΔU -Wert wurde jedoch für Trägerkatalysatoren bestimmt, bei denen erfahrungsgemäß eine Vorbelegung der Oberfläche mit Fremdgasen nicht ausgeschlossen werden kann. Auch die Genauigkeit der übrigen in der Abb. 34 angeführten Adsorptionswärmen sollte nicht überschätzt werden, da ein Teil von ihnen älteren Arbeiten entnommen wurde, bei denen die Vakuumbedingungen für die Herstellung sehr sauberer Oberflächen sicher noch nicht ausreichten.

Die geschilderten Ergebnisse deuten an, daß aus Widerstandsmessungen in vielen Fällen auf die Stärke der Adsorptionsbindung - zumindest bei kleinen Belegungen - rückgeschlossen werden kann. Dagegen sind Aussagen über einen überwiegend kovalenten oder polaren Charakter der Bindung im Gegensatz zu früheren Deutungsversuchen² nicht möglich.

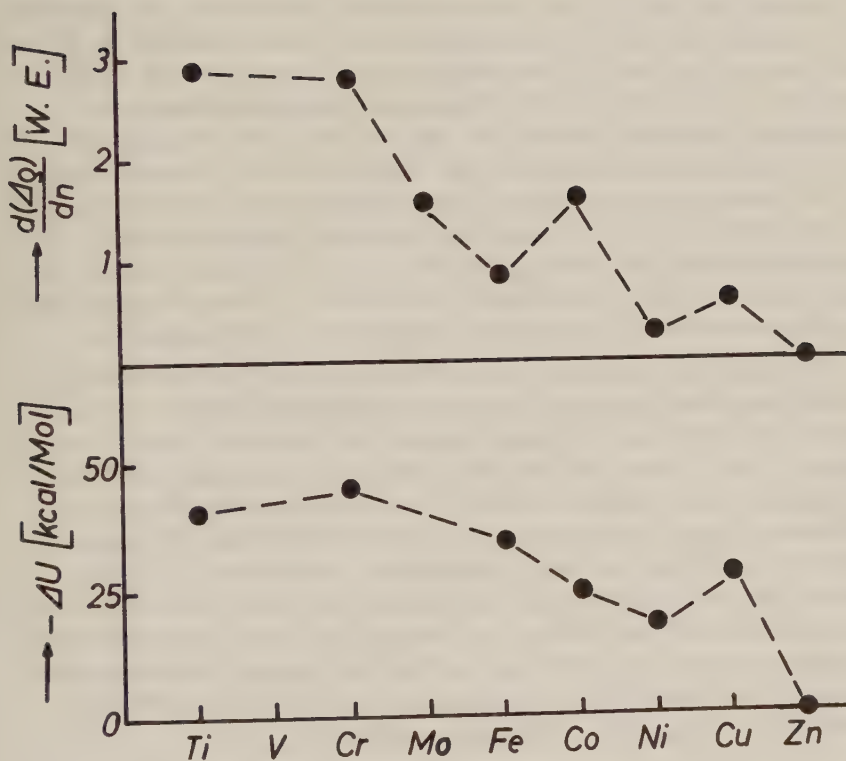


Abb. 34: Widerstandserhöhung $\frac{d(\Delta\varrho)}{dn}$ und Adsorptionswärme ΔU bei der Wasserstoffadsorption an Metallen der vierten Periode in Abhängigkeit von der Stellung im Periodensystem

5. Zusammenfassung

=====

Im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit wurden Leitfähigkeitsmessungen an ca. 200 Å dicken Nickelfilmen durchgeführt. Die Filme, die bei 77°K auf Glasunterlagen kondensiert, anschließend für die Dauer einer Stunde bei unterschiedlichen Temperaturen getempert und endlich bei 77°K untersucht worden waren, weisen eine polykristalline Struktur auf. Mit zunehmender Temperungstemperatur wachsen die einzelnen Kristallite und richten sich bevorzugt mit ihren {111}-Netzebenen parallel zur Unterlage aus. Es zeigt sich, daß die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes dieser Filme von der Schichtdicke und Temperungstemperatur qualitativ durch die Weglängentheorie von Fuchs und Sondheimer oder - etwas besser - mit Hilfe eines Ansatzes beschrieben werden kann, der die Streuung der Leitungselektronen an den Kristallitgrenzen mit berücksichtigt.

Bei zunehmender Adsorption von Kohlenmonoxid auf den Nickelfilmen beobachtet man eine Zunahme des Filmwiderstandes. Dieser Befund läßt sich weder auf eine Abnahme der Zahl der freien Elektronen in den Filmen noch auf eine Demetallisierung der Oberfläche und eine damit verbundene Abnahme der effektiven Schichtdicke zurückführen. Nimmt man jedoch an, daß die adsorbierten Molekeln in ähnlicher Weise wie dem Metall zulegierte Fremdatome als Streuzentren für die Leitungselektronen wirken, so lassen sich alle gemessenen Effekte quantitativ beschreiben. Mit Hilfe dieser Arbeitshypothese gelingt es insbesondere, den Einfluß der Temperungstemperatur, der Meßtemperatur, der Belegung und der Schichtdicke der Filme auf die Widerstandserhöhung zu erklären.

Weiterhin wird versucht, diese Vorstellungen auf andere, in der Literatur eingehend beschriebene Adsorptionssysteme anzuwenden. Es handelt sich dabei im wesentlichen um die Systeme Ni/H₂, Ni/N₂, Cu/CO und Au/CO. In allen Fällen werden die Meßergebnisse durch die mit Hilfe des Streuansatzes abgeleiteten Beziehungen richtig wiedergegeben. Die Auswertung kann dabei zu Aussagen sowohl über die Stärke und Flächenspezifität der Adsorptionsbindung als auch über das Auftreten geordneter Adsorptionsphasen führen. Dagegen sind Hinweise auf einen überwiegend kovalenten oder polaren Charakter der Adsorptionsbindung nicht zu erhalten.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
